Über Tautomerie bei Amidinen, Salzbildungen und Fluoreszenzerscheinungen bei Oxyamidinen und verwandten Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Peter Krafft

aus **Lauenburg** a. d. Elbe.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 2. August 1906.

Der Procancellar.
Marx.

Meinen Eltern
in Liebe und Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Privatdozent Dr. phil. H. Ley,

spreche ich auch an dieser Stelle für seine mir stets zuteil gewordene Unterstützung und für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen, ebenso wie

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

meinen herzlichsten Dank aus.

Auch meines früheren Lehrers, des verstorbenen

Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Wislicenus

werde ich stets in Dankbarkeit gedenken.

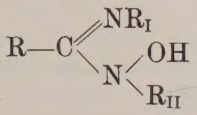
Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
I. Tautomerie bei Amidinen	8
Allgemeiner Teil	8
Schematisierung der gemischten Amidine und ähnlicher Verbindungen	8
Literaturzusammenstellung der gemischten Amidine, Guanidine etc.	8
Charakteristik und Reaktionen der Oxyamidine	11
Die isomeren Oxyamidine $RC(NR_1)N(OH)R_2$ und $RC(NR_2)N(OH)R_1$	13
Umwandlung der Tolylphenyloxyamidine in Harnstoffe	15
Reduktionsprodukte der isomeren Oxyamidine	16
Experimenteller Teil	22
I. Darstellung der isomeren p-Bromphenyldiphenyloxyamidine	22
a) 1-p-Bromphenyl-2-3-Phenyloxyamidin	22
p-Brombenzanilid	22
p-Brombenzanilidimidchlorid	23
1-p-Bromphenyl-2-3-Phenyloxyamidin	24
b) 1—2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyamidin	25
p-Bromphenylhydroxylamin	25
1-2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyamidin	26
II. Reduktion der isomeren Bromphenyldiphenyloxyamidine	27
III. Darstellung der isomeren Phenyl-Tolyl-oxyformamidine	29
a) 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin	30
Silbersalz des Formanilids	30
Äthyläther des Isoformanilids	31
1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin	31
b) 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin	33
Formtoluidin	33
Silbersalz des Formtoluidins	33
Äthylisoformtoluidin	34
1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin	35
Kupfersalze der isomeren Phenyl-Tolyloxyformamidine	35
Umwandlung dieser Oxyamidine in Harnstoffe	36
IV. Reduktionsprodukte der isomeren Phenyl-Tolyloxyformamidine	37

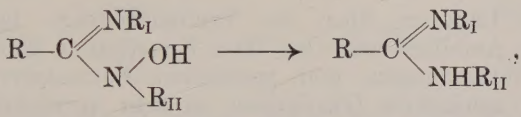
II. Abnorme Kupfersalze der Oxyamidine und verwandter Verbindungen 42
Allgemeiner Teil 42
Experimenteller Teil 48
A. Kupfersalze der Oxyamidine 48
1. Kupfersalz des 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins . . 48
1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidin 48
Kupfersalz desselben 49
Chlorhydrat dieses Salzes 50
2. Kupfersalze der Phenyl-Tolyloxyformamidine . . . 51
B. Kupfersalze der Amidoxime 51
1. Kupfersalz des Benzenylanilidoxims 51
2. Benzenylpiperidoxim und sein Kupfersalz 52
C. Kupfersalze der Oxyguanidine 52
Triphenylharnstoffchlorid 53
p-Tolyltriphenyloxyguanidin 53
Kupfersalz desselben 54
Reduktion des p-Tolyltriphenyloxyguanidins 55
Reaktion zwischen Carbodiphenylimid und Hydroxylamin, Phenyl- und Benzylhydroxylamin 56
III. Einige Beobachtungen über Fluoreszenzerscheinungen bei Derivaten der Oxyamidine 57
Allgemeiner Teil 57
Experimenteller Teil 61
Pikryläther des 1-2-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins + Chloroform 61
Pikryläther des 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins 61
Pikryläther des 1-2-Phenyl-3-p-Tolyloxyamidins 62

Einleitung.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen über Oxyamidine



und zwar in ihrem ersten Teil vornehmlich mit der Reduktion der Oxyamidine zu den Amidinen:



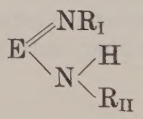
womit ein Beitrag zu dem Tautomerie- resp. Isomerieproblem dieser Körperklasse erbracht wird. Im zweiten und dritten Teile werden die charakteristischen Kupfersalze solcher Oxyamidine, sowie die Fluoreszenzerscheinungen bei den Pikryläthern der Oxyamidine näher untersucht.

I. Tautomerie bei Amidinen.

Allgemeiner Teil.

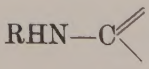
Die Literatur über die Tautomeriefrage bei den gemischten Amidinen und den ihrer Konstitution ähnlichen Diazoamidoverbindungen, den gemischten Formazylverbindungen und den gemischten Guanidinen ist sehr verwickelt, was am besten aus der kurzen Wiedergabe der für diese Frage in Betracht kommenden Arbeiten ersichtlich werden wird.

Man kann diesen vier Körperklassen das gemeinsame Schema



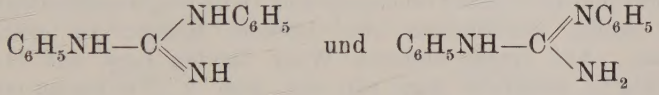
zugrunde legen, worin R_I und R_{II} Radikale, E ein Element oder eine Elementengruppe bedeuten. Es besteht E in den Diazoamidoverbindungen aus einem Atom Stickstoff, in den gemischten Amidinen aus der Gruppe

in den gemischten Guanidinen aus



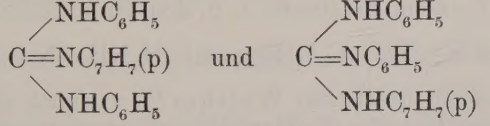
und in den Formazylverbindungen aus =N—C—R=N—. Isomerie mußte überall erwartet werden durch den Stellungswechsel von R_I und R_{II}. Die Literatur gibt nun eine große Anzahl von diesen vermuteten Isomeren als experimentell gefunden an, doch lieferten später teilweise die jeweiligen Autoren selbst, teilweise andere, stets den Nachweis, daß in der Regel das eine dieser „Isomeren" eine schwer zu entfernende Verunreinigung enthielt, und daß jene vermeintlich isomeren Formen durch einfache Mittel in identische überführbar waren. Immerhin blieb aber noch die Frage offen, ob nicht doch isomere, vielleicht experimentell nur sehr schwer faßbare Formen, von denen die eine nur in sehr labilem Zustande vorkommt, existierten. Ich führe hier jetzt eine kurze Statistik der bisher veröffentlichten Resultate an.

Forster erhielt [1]) bei der Einwirkung von Mercurichloridamid auf Diphenylthioharnstoff dasselbe Diphenylguanidin, wie bei der Einwirkung von Mercurichloridanilid auf Phenylthioharnstoff. Nach der Strukturchemie mußte man 2 isomere Guanidine erwarten:

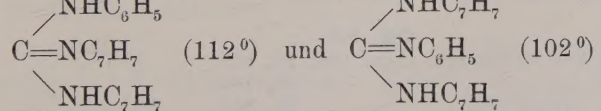


In ähnlicher Weise konnten Marckwald und Wolff [2]) nur ein Diphenylanilguanidin erlangen, wo strukturchemisch wiederum zwei entstehen mußten.

Huhn [3]) gibt zwei physikalisch verschiedene, also isomere Diphenyltolylguanidine:

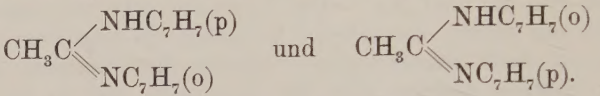


und ebenso zwei verschiedene isomere Phenyl-di-o-tolylguanidine:



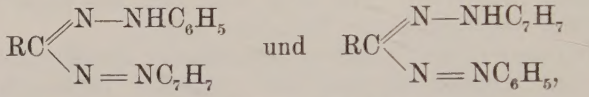
[1]) Liebigs Annalen **175,** 35.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25,** 3116.
[3]) „ „ „ „ „ **19,** 2404.

an und Wallach[1]) behauptet die Existenz von zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedenen o-p-Ditolylacetamidinen:



Sowohl Huhns als auch Wallachs Angaben wurden von Marckwald widerlegt, der die Existenz von nur einem Diphenyl-p-tolylguanidin[2]) und nur einem Di-o-tolylphenylguanidin[3]), sowie von nur einem o-p-Ditolylacetamidin[4]) nachwies.

v. Pechmann[5]) erkannte selbst die Identität der von ihm zunächst[6]) als isomer beschriebenen Formazylverbindungen:



und ebenso fand dieser Autor selbst[7]) die Identität zweier von ihm früher[8]) als verschieden betrachteter gemischter Amidine, trotzdem nach ihrer Darstellungsart aus Benzanilidimidchlorid und p-Toluidin einerseits und Benz-p-toluididimidchlorid und Anilin andererseits zwei isomere Körper zu erwarten waren. Auf einem anderen Wege fanden Ley und Holzweißig[9]) ebenfalls nur ein mit dem v. Pechmannschen übereinstimmendes Diphenyl-p-tolylamidin.

Hantzsch und Perkin[10]) legen einigen asymmetrischen Diazoamidokörpern, die sie nicht nur in der konstant und hochschmelzenden Form, sondern auch in Gestalt viel tiefer und unscharf schmelzender Produkte von gleicher Zusammensetzung und gleichem chemischen Verhalten gewonnen hatten, tautomere Formeln zu Grunde, z. B. dem Bromdiazoamidobenzol.

$$C_6H_5N=N—NH—C_6H_4Br \text{ und } C_6H_5NH—N=NC_6H_4Br.$$

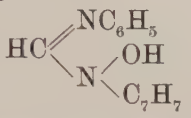
Schließlich beschreibt Walther[11]) zweimal ausführlich 4 verschiedene Phenyl-p-Tolylamidine nebst stets verschiedenen

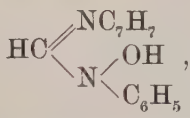
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16,** 147.
[2]) Liebigs Annalen **286,** 347.
[3]) „ „ „
[4]) „ „ **286,** 348.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28,** 869.
[6]) „ „ „ „ „ **27,** 1686.
[7]) „ „ „ „ „ **28,** 869.
[8]) „ „ „ „ „ **27,** 1699.
[9]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **36,** 22.
[10]) „ „ „ „ „ **36,** 1394.
[11]) Journ. f. prakt. Chem. **55,** 41 und ebendaselbst **57,** 209.

Derivaten, während Wheeler ihm in zwei Abhandlungen[1]) seine Angaben widerlegte und die Existenz von nur einem Phenyl-p-tolylformamidin behauptete, das auch bei vorliegender Arbeit aufgefunden wurde.

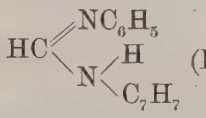
Ich beschritt bei meinen Versuchen den bisher zur Herstellung von gemischten Amidinen nur einmal von Ley und Holzweißig[2]) eingeschlagenen Weg und versuchte, von zwei isomeren Oxyamidinpaaren aus durch Reduktion zu isomeren Amidinen zu gelangen und so nochmals auf neuen experimentellen Grundlagen das wichtige Problem der Tautomerie oder Isomerie zu entscheiden. Bei der Reduktion des einen Oxyamidinpaares

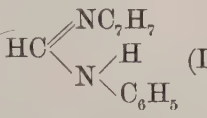


und


,

dessen Isomerie selbst erst, da die physikalischen Eigenschaften so gut wie gleich waren, durch Derivate erwiesen werden mußte, habe ich dann auch aus vielen Gründen schließen müssen, daß die Wahrscheinlichkeit des Bestehens isomerer Formen der in diesem Falle erhaltenen Amidine



(I) und


(II)

ungefähr der Gewißheit gleichkommt; nur ist die eine Form (II) äußerst labil.

Ehe auf die Einzelheiten der Reduktionsversuche bei den Oxyamidinpaaren eingegangen wird, scheint eine

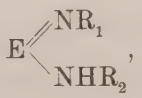
kurze Charakteristik der Oxyamidine und ihrer Reaktionen

am Platze.

Die Körperklasse der Oxyamidine, von denen ich 4 zur Gewinnung der gemischten Amidine hergestellt habe, wurde von H. Ley[3]) aufgefunden. Sie lassen sich von der tautomeren Form der Amidoxime (II):

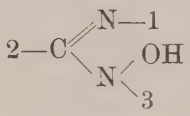
[1]) Amer. Chem. Journ. **19,** 367 und ebenda **20,** 855; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32,** 36.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36,** 23.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34,** 2620.

dadurch ableiten, daß das Wasserstoffatom der primären Hydroxylamingruppe —NHOH durch ein Radikal ersetzt ist. Sie fügen sich auch in das oben (Seite 8) erwähnte Schema



wenn man E durch

(wie bei den gemischten Amidinen) und das am primären Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt denkt. Natürlich lag auch hier die Möglichkeit der Tautomerie vor. Die von Ley eingeführte Bezeichnung der Oxyamidine wird aus dem Schema



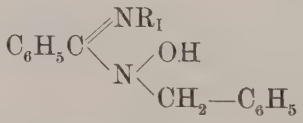
ersichtlich, worin 1, 2, 3 Radikale und zugleich deren Stellungen ausdrücken.

Für die Körper sind folgende Eigenschaften resp. Reaktionen charakteristisch:

1. Sie geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine auf Bildung eines Ferrisalzes beruhende Blaufärbung.

2. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sich beim Zufügen von Kupferacetat ein rotbraunes Kupfersalz ab.

Für die Oxyamidine

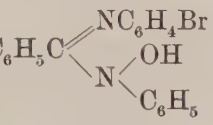
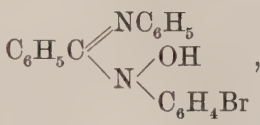


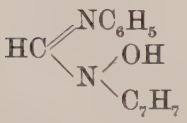
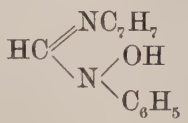
wird weiter als charakteristisch die intensive Fluoreszenz in Chloroformlösung angegeben, die auf Zusatz von Pikrylchlorid auftritt und die auf der Bildung eines Pikryläthers beruht. Diese Reaktion, mit der sich ausführlich der letzte Teil vorliegender Abhandlung beschäftigt, scheint nur dann mit Schärfe

hervorzutreten, wenn die Stellung 2 durch Phenyl und die Stellung 3 durch Benzyl besetzt ist.

Es wurden nun bei vorliegender Arbeit folgende Fragen zu entscheiden versucht:

A. Sind die beiden Oxyamidinpaare:

I.  und  ,

II.  und 

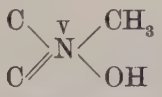
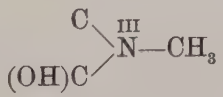
isomere oder tautomere Verbindungen? Hierbei wurde bei dem zweiten Oxyamidinpaar zugleich die leichte Umwandlungsfähigkeit in den entsprechenden Harnstoff behandelt.

B. Führen die als isomer erkannten Oxyamidinpaare bei der Reduktion zu isomeren oder tautomeren Amidinen?

A. Die isomeren Oxyamidine

$$R—C(NR_1)N(OH)R_2.$$

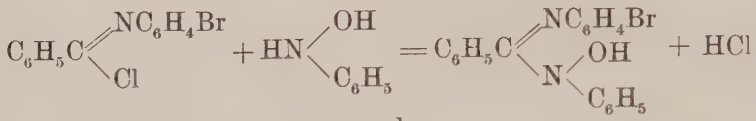
Die erste Frage schien eigentlich schon durch Veröffentlichungen von Ley[1]) und gemeinschaftlich mit diesem Autor von Holzweißig[2]) bei analogen Fällen dahin entschieden zu sein, daß nur Isomerie erwartet werden konnte, da nach ihren Angaben eine leichte Beweglichkeit von Hydroxylgruppen, welche an dreiwertigen Stickstoff gebunden sind, ausgeschlossen ist, während eine solche leichte Beweglichkeit den Hydroxylgruppen wohl zukommt, wenn sie als Jon vorhanden sind, d. h. wenn fünfwertiger Stickstoff vorliegt, wie die Versuche von Hantzsch über das Verhalten der echten und Pseudobasen dargetan haben:

 und 

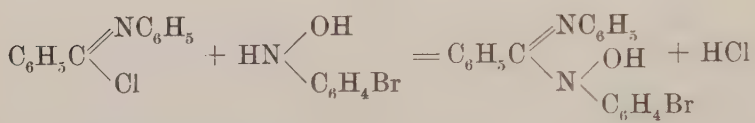
Echte Base (dissoziiert). Pseudobase (undissoziiert).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2620; **35**, 1451.
[2]) „ „ „ „ **36**, 18

Ich fand denn auch bei dem 1-p-Bromphenyl-2-3-Phenyloxyamidin und dem 1-2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyamidin bedeutende physikalische Unterschiede, namentlich im Schmelzpunkt, der um 18° differierte, so daß die Entstehung von vollständig von einander verschiedenen Produkten bei den Reaktionen:



und



eindeutig bewiesen war.

Dagegen zeigten sich bei dem zweiten Oxyamidinpaar, dem 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin und dem 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin, ganz frappante Ähnlichkeiten. Sowohl das Aussehen unter dem Mikroskop als auch die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben; der Schmelzpunkt differierte bei langsamem und bei raschem Erhitzen der Körper in demselben Bad um höchstens einen Grad. Außerdem kam hier hinzu die leichte Umwandlungsfähigkeit bei beiden Oxyamidinen in denselben entsprechenden Phenyltolylharnstoff.

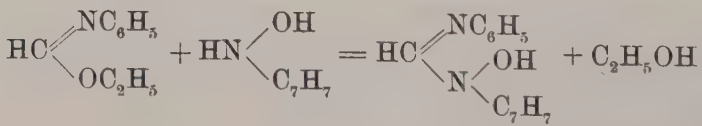
Erst durch folgende Versuche und Derivate wurde die Verschiedenheit derselben erwiesen:

1. Durch eine Depression des Schmelzpunktes um ca. 20° beim Vermischen der beiden reinen Produkte.

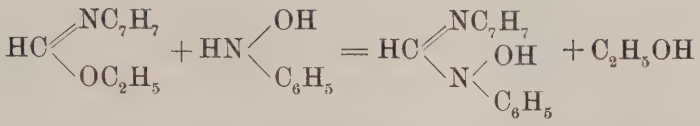
2. Durch Herstellung der Kupfersalze derselben, die in reinem Zustande konstant mit einer Differenz von 15° schmolzen.

3. Durch das äußerst verschiedene Verhalten derselben bei der Reduktion mittels schwefliger Säure, das später genau beschrieben wird.

Also ist auch hier die Wanderung der Hydroxylgruppe über das Kohlenstoffatom hinweg zum anderen Stickstoffatom ausgeschlossen, und es führen die Reaktionen:



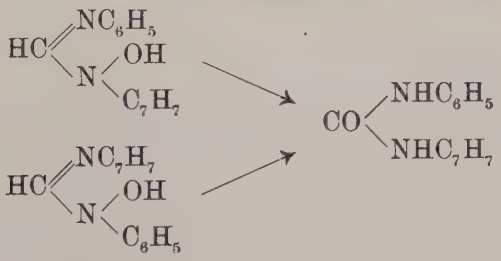
und



ebenfalls zu chemisch vollständig von einander verschiedenen Produkten. Immerhin geben diese beiden Oxyamidine ein Beispiel, daß selbst bei Oxyamidinen sich unter Umständen chemisch ziemlich gleichwertige Gruppen, wie im vorliegenden Falle C_6H_5 und C_7H_7, in 1- und 3-Stellung so wenig beeinflussen, daß man nach den zur Differenzierung zunächst gebräuchlichen Methoden die Körper für identisch halten muß.

Umwandlung der isomeren Oxyamidine $HC(NR_1)N(OH)R_2$ und $HC(NR_2)N(OH)R_1$ in den Harnstoff $CO(NHC_6H_5)(NHC_7H_7)$.

Was die Umwandlung dieser letzten Oxyamidine in Harnstoffe betrifft, so beschreibt Bamberger[1]) eine ähnliche Umlagerung des Diphenyloxyformamidins in Diphenylharnstoff. Um diese zu bewirken, mußte er aber das Kupfersalz dieses Oxyamidins mit Essigsäureanhydrid behandeln, während sich die vorliegenden Oxyamidine, schon wenn man sie einige Wochen in nicht ganz reinem und nicht ganz trockenem Zustande liegen läßt, in den Harnstoff verwandeln. Schneller, in ca. 10—12 Stunden vollzieht sich diese Umlagerung beim Erwärmen in alkoholischer Lösung; beim Erwärmen in Chloroformlösung sind ungefähr 10 Tage zur völligen Umwandlung nötig. Daß hierbei aus beiden Oxyamidinen derselbe Phenyltolylharnstoff entstehen mußte, war vorauszusehen:



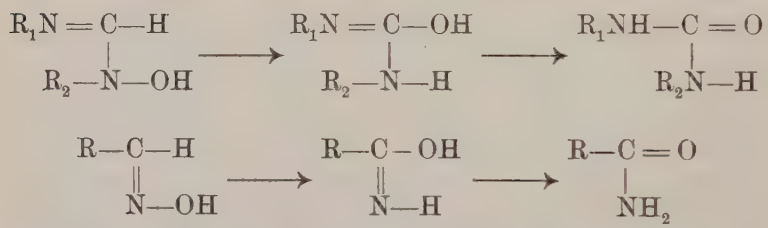
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1876.

Der auf diese Weise von mir dargestellte Harnstoff stimmte mit dem von Paal[1]) beschriebenen vollkommen überein.

Aus der Tatsache, daß das Oxyamidin, welches die Tolylgruppe in 3-Stellung enthält, stets bei allen Versuchsbedingungen etwas längere Zeit zur Umwandlung braucht als das isomere, läßt sich auch noch ein Grund für die Isomerie der genannten Oxyamidine ableiten.

Diese leichte Umwandlung in die entsprechenden Harnstoffe ist übrigens nicht allen Oxyamidinen eigen. So war bei dem 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidin, das sich doch nur durch die Benzylgruppe anstatt der Tolylgruppe in 3-Stellung unterscheidet, nach dreiwöchentlichem Erwärmen in alkoholischer Lösung keine Umlagerung in den bekannten Phenyl-Benzylharnstoff eingetreten.

Die Umwandlung der Oxyamidine in die Harnstoffe ist in gewisser Weise mit der sogenannten Beckmannschen Umlagerung der Oxime in die isomeren Säureamide zu vergleichen, was eine Zusammenstellung der Formeln augenscheinlich macht:



In beiden Fällen bewegt sich die OH-Gruppe vom N zum C, wobei sich höchstwahrscheinlich primär die Isoformen der Säureamide resp. Harnstoffe bilden.

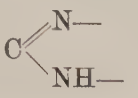
B. Reduktion der isomeren Oxyamidine.

Bevor ich die Endergebnisse meiner Untersuchungen anführe, sei kurz auf den prinzipiellen Unterschied zwischen meinen Versuchen der Gewinnung der isomeren resp. tautomeren Formen der Amidine und denen der früheren Autoren hingewiesen.

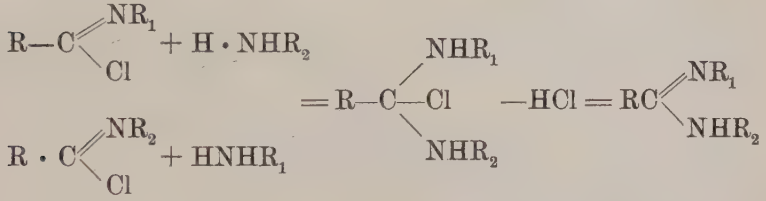
Alle bisherigen Autoren, besonders Marckwald[2]),

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2426.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 869, 2362 (1895).

v. Pechmann,[1]) Wheeler[2]) haben bei ihren Versuchen, die isomeren Amidine $R \cdot C(NR_1) \cdot NHR_2$ und $RC(NR_2) \cdot NHR_1$ darzustellen, die für diese Körper charakteristische Atomgruppierung

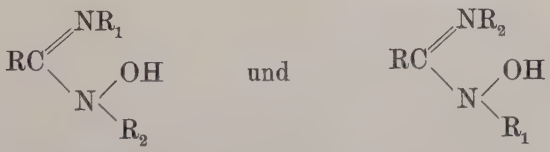


aus den beiden Teilen C=N— und —NH— zusammengesetzt, indem sie meistens zwei Imidchloride mit den entsprechenden Amidinen reagieren ließen. Daß sie hierbei nur ein Amidin entstehen sahen, läßt sich, ohne daß man eine Wanderung des Wasserstoffatoms anzunehmen braucht, auch dadurch erklären,[3]) daß sich aus den genannten Körpern ein und dasselbe Additionsprodukt bildet, aus welchem unter Salzsäureabspaltung das Amidin hervorgeht, etwa im Sinne der Formulierung:



Unentschieden blieb hierbei, wie schon Wheeler[4]) hervorhob, die Frage, die für den von Wheeler bearbeiteten Fall durch diese Arbeit entschieden werden konnte, ob der Wasserstoff der aus dem gemeinsamen Additionsprodukt in dem skizzierten Falle abgespaltenen Salzsäure (Seite 19 dieser Arbeit der Wasserstoff des abgespaltenen Alkohols) vom R_1- oder R_2-Rest genommen wird.

Gelang es nun aber, die Hydroxylgruppe der strukturisomeren Oxyamidine:



[1]) Ann. d. Chem. **286,** 356 (1895).
[2]) Chem. Centralblatt 1897, II, 284; 1899, I, 345.
[3]) Marckwald, Ann. d. Chemie **286,** 353 (1895).
[4]) Amer. Chem. Journ. **19,** 367.

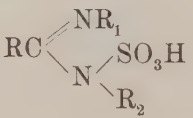
bei denen die für die Amidine charakteristische Atomgruppierung präformiert ist, in glatter Reduktion durch Wasserstoff zu ersetzen, so schien es möglich, daß auch bei den Amidinen die Isomerie erhalten bleiben würde.

Zu diesem Zweck angestellte Versuche, durch Aluminiumamalgam die N(OH)-Gruppe zur NH-Gruppe zu reduzieren, führten zu keinem Resultat, da hierbei völlige Spaltung des Amidinkomplexes eintrat.

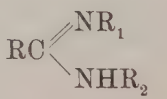
Doch ließ sich in wünschenswerter Weise diese Reduktion über die Sulfaminsäure bewerkstelligen, da letztere Körper schon beim Behandeln mit sehr verdünntem Alkali Schwefelsäure abspalten:

$$R_1R_2N{-}OH \longrightarrow R_1R_2N{-}SO_2{-}OH \longrightarrow R_1R_2N{-}H.$$

Auf diesem Wege wurden die genannten Oxyamidinpaare, indem in ihre alkoholische Lösung Schwefeldioxyd geleitet wurde, in zahlreichen Versuchen und unter stets veränderten Versuchsbedingungen der Reduktion unterworfen. Von wesentlicher Bedeutung schien mir dabei die Natur des Mittels, das die Sulfaminsäure



in das Amidin überführt, zu sein. Von Ley und Holzweißig wurden stets alkalische Flüssigkeiten z. B. Natronlauge und Natriumkarbonat benutzt. In der Annahme, daß vielleicht OH'-Jonen die Überführung des etwa aus der formulierten Sulfosäure primär entstehenden labilen Amidins

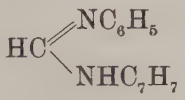


in das stabile isomere beschleunigen möchte, wurden die Versuche insofern variirt, daß zur Verseifung alkalifreies Bleihydroxyd verwendet wurde. Eine weitere Variation der Versuchsbedingungen lag darin, daß die Temperatur bei einer Serie von Versuchen möglichst niedrig gewählt wurde bis -10^0. Bei dem zweiten Oxyamidinpaare schien diese Vorsicht schon aus dem Grunde geboten, um einer Umlagerung in den isomeren Harnstoff vorzubeugen. Ebenso wurde bei den Umkristallisationen Erwärmung möglichst vermieden. Auch

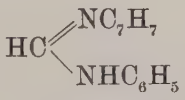
führte beim zweiten Oxyamidinpaar das Fortlassen verschiedener Zwischenoperationen, wie Verdunsten von Lösungsmitteln, Ausäthern, sowie die Gewinnung der Amidine über das salzsaure Salz, zu für die Beantwortung der Frage wichtigen Ergebnissen.

Als in solcher Weise die oben genannten Oxyamidinpaare reduziert wurden, ergaben sich die Reduktionsprodukte der Oxyamidine $C_6H_5C(NC_6H_5)N(OH)C_6H_4Br$ und $C_6H_5C(NC_6H_4Br)N(OH)C_6H_5$ als identisch, so daß für diese die Tautomerie erwiesen ist. Eine kleine bei den Rohprodukten stets auftretende Schmelzpunktdifferenz von 2^0 bis höchstens 3^0, um welchen Betrag das Rohprodukt des aus dem 1-, 2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyformamidins enthaltenen Amidins tiefer schmolz, möchte ich, da sie durch eine, höchstens zwei Umkristallisationen immer zu beseitigen war, durch eine nicht zu umgehende Unreinheit erklären, die während des Versuchs entsteht, während das andere Amidin schon als Rohprodukt stets so gut wie rein war. Es soll besonders betont werden, daß hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher diese Bromoxyamidine reduziert wurden, keinerlei wesentliche Unterschiede aufgefunden wurden.

Die beiden anderen Oxyamidine $HC(NC_6H_5)N(OH)C_7H_7$ und $HC(NC_7H_7)N(OH)C_6H_5$ zeigten jedoch sowohl während der Reduktion, als auch in ihren Reduktionsprodukten dermaßen bedeutende Unterschiede, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Amidine:

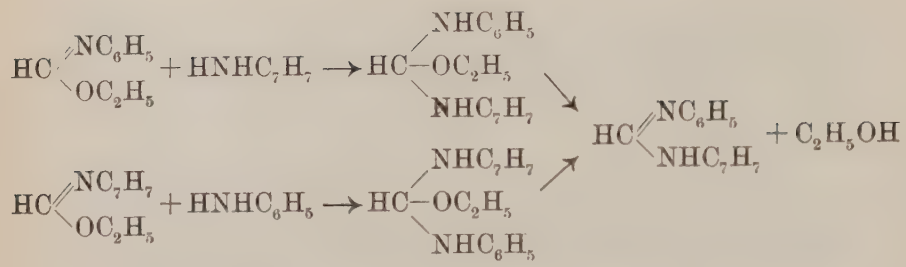


und



wirklich bestehen, sehr groß ist. Hierbei ergab sich das $HC(NC_6H_5)NHC_7H_7$ als die stabile, das $HC(NC_7H_7)NHC_6H_5$ als die metastabile Form des Amidins.

Es wäre also die von Wheeler (vergl. Seite 17 dieser Arbeit) unbeantwortet gelassene Frage dahin zu beantworten, daß bei seiner Darstellungsart dieses Amidins aus Phenylformimidoäthyläther und p-Toluidin einerseits und Tolylformimidoäthyläther und Anilin andererseits der Wasserstoff des aus dem gemeinsamen Additionsprodukt abgespaltenen Alkohols beide Male vom Anilinrest genommen wird:



Bei den folgenden näheren Auseinandersetzungen über die Reduktionen bei dem zweiten Oxyamidinpaar werde ich das 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin mit III, das isomere mit IV bezeichnen.

Bei III erhielt ich bei den verschiedensten Versuchsanordnungen unter allen Umständen das von Wheeler bei der Widerlegung der Walterschen Arbeiten aufgefundene Phenyl-p-Tolylformamidin vom Schmelzpunkt 85° (Wheeler 86°). Das Rohprodukt schmolz manchmal etwas tiefer; der Schmelzpunkt ging aber nach einmaligem Umkristallisieren stets auf 85° hinauf. Die verschiedenen Variationen waren höchstens auf die Ausbeuten von Einfluß; fast stets war das entstandene Amidin so gut wie rein.

Dagegen wiesen der Verlauf sowie die Endergebnisse der Reduktion bei IV bei jeder Versuchsvariation sowohl unter sich, als namentlich gegen III ganz bedeutende Unterschiede auf.

Stets betrugen die Ausbeuten bei IV höchstens die Hälfte gegenüber denen bei III; die Reduktion, die bei III selbst bei starker Kühlung innerhalb weniger Minuten beendet war, dauerte bei IV stets, selbst in der Wärme, um das 10 fache länger; bei starkem Kühlen dauerte die vollständige Reduktion bei IV bis zu 2 Stunden. Bei IV trat bei ca. 6 Versuchen ein violetter, schwer zu beseitigender Farbstoff auf, der sich bei III unter genau denselben Bedingungen nie bildete.

Die Rohprodukte an erhaltenen Amidinen sowohl bei III, als auch bei IV sahen gleich aus (sobald natürlich die Farbstoffbildung bei IV verhindert war) und zeigten gleiche Löslichkeitsverhältnisse. Dagegen war der Schmelzpunkt je nach den Versuchsbedingungen bei IV bis zu 30° höher als der bei III. Der Schmelzpunkt von IV kam dem bei III stets erhaltenen am nächsten, wenn ich in der Wärme bei 50—60° im schnell fließenden Schwefeldioxydstrom reduzierte und mit starker Natronlauge verseifte. Dann entstand ein zwischen 80 und 90° schmelzender Körper, der nach einmaligem Umkristalli-

sieren in den von 85° überging. Auch betrug die Ausbeute hierbei ca. 45% gegenüber einer fast quantitativen bei III. Bei diesem Versuch waren aber auch die Bedingungen zur Umwandlung in die begünstigste Amidinform die denkbar günstigsten (Wärme, starke Natronlauge). Deshalb unterschied sich das Rohprodukt von IV einigemale so gut wie gar nicht von III.

Je mehr ich nun das Zustandekommen der für die Umwandlungen günstigen Bedingungen beeinträchtigte, zu um so größeren Abweichungen im Schmelzpunkt gelangte ich. Die größte Abweichung trat ein beim Reduzieren von IV bei großer Kälte im stundenlang langsam eingeleiteten Schwefeldioxydstrom, Verseifen mit alkalifreiem Bleihydroxyd und Umkristallisieren in der Kälte (resp. ganz gelindem Erwärmen). Die Schmelzpunkte der Rohprodukte und Umkristallisationen eines solchen Versuchs waren folgende:

	Rohprodukt	Schmelzpunkt	98—101°
I.	Umkristallisation	„	111—115°
II.	„	„	70—73° und 100°
III.	„	„	82—83° und 89°
IV.	„	„	84—85°.

Die Ausbeute betrug bei solchen Versuchen höchstens 15%. Die Nebenprodukte waren nicht faßbar, da meistens Verharzung eintrat.

Bei einer andern Methode (über das salzsaure Salz vom Amidin hinweg) erhielt ich allerdings auch nur in minimaler Ausbeute ein noch bis zu zwei Umkristallisationen bei 105—108° schmelzendes Produkt, das unter dem Mikroskop dem von 85° genau gleich sah. Die Analysen solcher hoch schmelzender (über 100°) Körper ergaben befriedigende Resultate.

Die anderen variierten Versuche ergaben bei IV Endresultate, die im Schmelzpunkt zwischen den beiden angeführten Versuchen lagen. Auf alles Nähere, sowie auf kleinere Unterschiede bei III und IV im Verlauf der Reaktion, verweise ich auf den experimentellen Teil.

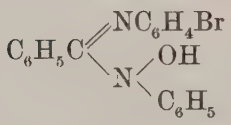
Daß der höher schmelzende Körper das Isomere des bei 85° schmelzenden ist, dafür spricht auch der folgende Versuch: Erhitzt man ein zweimal umkristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 105—108° ca. 2 Stunden auf 125°, so schmilzt der Körper nach dem Erstarren bei ca. 82°, nach dem Umkristallisieren bei 85°. Auch der im Exsikkator liegende zunächst hochschmelzende Körper schmilzt nach einigen Tagen bei 85°.

Der unscharfe Schmelzpunkt des höher schmelzenden Amidins erklärt sich wohl zur Genüge dadurch, daß während des Erhitzens auf höhere Temperatur die Umlagerung schon beginnt; ähnliches ist ja auch bei anderen Verbindungen z. B. den höher schmelzenden labilen (Syn-) Oximen der aromatischen Aldehyde beobachtet worden.

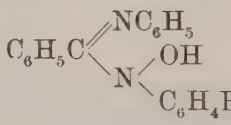
Es soll bemerkt werden, daß das höher schmelzende Amidin vielleicht noch eine minimale Verunreinigung enthalten kann, da, wie erwähnt, die Reduktion des Oxyamidins nicht glatt verläuft. Daß jedoch die Verbindung nicht etwa verunreinigtes Wheelersches Amidin darstellt, dafür spricht besonders der Schmelzpunkt, welcher beträchtlich höher als der des Wheelerschen Amidins liegt.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der isomeren Oxyamidine:



und



Das erste, das 1-p-Bromphenyl-2-3-Phenyloxyamidin, erhielt ich, indem ich p-Brombenzanilidimidchlorid und Phenylhydroxylamin auf einander einwirken ließ; das zweite, das 1-2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyamidin bildete sich beim Zusammenbringen von Benzanilidimidchlorid und p-Bromphenylhydroxylamin.

a) 1-p-Bromphenyl-2-3-Phenyloxyamidin.

Das bisher unbekannte

p-Brombenzanilidimidchlorid

wurde aus p-Brombenzanilid und Phosphorpentachlorid gewonnen. Das

p-Brombenzanilid

bereitete ich nicht nach der bekannten Methode durch Bromierung des Benzanilids, sondern aus p-Bromanilin und Benzoylchlorid; ich erhielt es so in fast quantitativer Ausbeute folgendermaßen:

Zu einer Lösung von 100 g p-Bromanilin in 150 g absolutem Äther, welcher 45 g trockene Pottasche zugesetzt war, wurden in einem Zweiliterkolben allmählich 82 g Benzoylchlorid in absolut ätherischer Lösung anfangs vorsichtig in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln zugegeben. Nachdem die heftige Reaktion beendet war, wurde noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, hierauf der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gut durchgeschüttelt, wobei Chlorkalium und überschüssige Pottasche in Lösung gingen. Das Rohprodukt wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen weißen dünnen Tafeln hatten den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 202°.

p-Brombenzanilidimidchlorid.

Höchstens 15 g sorgfältig gereinigtes, bei 202° schmelzendes, vorher geschmolzenes und dann gepulvertes p-Brombenzanilid schüttelte ich mit der nicht ganz genügenden Menge von 11 g ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem Fraktionskolben. Das Gemisch erwärmte sich und ballte sich zu Klumpen zusammen. Auf dem Wasserbade (man schütze das Gemenge sehr gut vor den Wasserdämpfen durch Vorlegen eines Chlorcalciumrohrs) bei 70° erwärmt, schmolz die Masse unter lebhaftem Entweichen von Salzsäure bald vollständig zusammen. Nach kurzem Erhitzen über freier Flamme wurde die noch vorhandene Salzsäure und das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 20 mm auf dem Wasserbade vollständig abdestilliert, wozu stets mehrere Stunden nötig sind. Aus dem im Destillierkolben grünlich erstarrtem Rohprodukt zog ich das Imidchlorid durch häufiges Aufkochen mit niedrig siedendem trockenen Petroläther heraus, filtrierte stets schnell in flache Schalen, ließ das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator über Paraffin verdunsten und erhielt so das Imidchlorid in prächtigen weißen dicken, bis zu $^3/_4$ cm lang über den Rand der Schalen hinauswachsenden Nadeln, die bei 72° schmolzen. Ausbeute 50%.

Zu einer noch besseren Ausbeute, aber zu einem nicht absolut reinem Produkt kam ich durch wiederholtes Aufkochen des Rohproduktes mit absolutem Äther und Verdunsten desselben durch Überleiten von trockener Luft. Es hinterblieben weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 71°.

Zur Analyse wurde die aus einem kleinen Teil durch

Erwärmen mit Alkohol abgespaltene Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

Für $C_{13}H_9NClBr$	gefunden:	berechnet:
	11,91% Cl	12,08% Cl.

Das p-Brombenzanilidimidchlorid hält sich nur in ganz trockener Luft. Eine Spur von Alkohol oder Feuchtigkeit regeneriert sofort p-Brombenzanilid. Es hat den äußerst stechenden Geruch der meisten Imidchloride.

Ich versuchte mehrmals, dieses Imidchlorid im Vakuum zu destillieren, wie solches mit gutem Erfolge von Ley[1]) beim Benzanilidimidchlorid gemacht worden ist; doch ist dies nicht ratsam, da das vorliegende Imidchlorid noch bei 20 mm unter bedeutender Zersetzung übergeht.

1-p-Bromphenyl-2-3-Phenyloxyamidin.

Zu 20 g ganz reinem p-Brombenzanilidimidchlorid in ca. 25 ccm absolutem Äther brachte ich die auf 1 Molekül berechnete Menge von 3,6 g Phenylhydroxylamin ebenfalls in konzentrierter absolut ätherischer Lösung. In der Kälte trat keine wahrnehmbare Reaktion ein. Ich erwärmte ca. eine Stunde am Rückflußkühler; hierbei schied sich ein weißes kristallinisches Produkt ab, das sich durch die Blaufärbung mit Eisenchlorid als das Chlorhydrat des zu erwartenden Oxyamidins erwies und bei 225—227° unter Zersetzung mit violetter Färbung schmolz.

Zur Isolierung der Base suspendierte ich das Chlorhydrat in sehr viel Wasser und fügte unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen eine sehr verdünnte Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Es schied sich ein gelber voluminöser Körper aus. Nach dem Trocknen wird dieses Rohprodukt in heißem Essigester gelöst und zu der heißen Lösung Ligroin bis zur eben beginnenden Trübung versetzt; nach einigen Stunden scheidet sich das Oxyamidin als gelber kristallinischer Körper in reinem Zustande ab. Ausbeute: 80%.

Man gehe von absolut reinem Material aus, da sonst leicht beim Chlorhydrat ein schmutzig grüner Farbstoff auftritt; beim Fällen mit Ammoniak tritt alsdann ein blauer Körper auf. Ferner arbeite man bei der Darstellung des Chlorhydrates in ganz konzentrierten Lösungen, dagegen beim Ausfällen der Base mit äußerst verdünnten Lösungen, da sonst namentlich bei Anwendung von Natronlauge sich ein ebenfalls

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2624.

blauer schwer zu beseitigender Farbstoff in großer Menge ausscheidet.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung:

0,1643 g Substanz gaben 0,3751 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Für $C_{19}H_{15}ON_2Br$	berechnet:	gefunden:
	62,13% C	62,26% C
	4,09% H	3,94% H.

b) 1-2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyamidin.

Zur Darstellung des isomeren Oxyamidins wurde das nötige Benzanilidimidchlorid nach der von Ley[1]) vereinfachten Wallachschen[2]) Vorschrift gewonnen. Das weiterhin nötige

p-Bromphenylhydroxylamin

ist in der Literatur zweimal[3]) kurz erwähnt, ohne daß seine Darstellung eingehend beschrieben wurde. Eine von Prof. Bamberger gütigst übersandte Vorschrift, die jedoch die Vermeidung resp. sorgfältige Entfernung des sich bildenden Farbstoffes überging, wurde von mir noch verbessert, so daß die Ausbeute an Hydroxylamin bis zu 75% gesteigert werden konnte.

50 g p-Bromnitrobenzol wurden in der eben ausreichenden Menge 95%igen Alkohols in einem Zweiliterkolben mit Rückflußkühler gelöst und zu dieser Flüssigkeit 5 g Chlorammonium in 80 ccm Wasser hinzugegeben. Bei einer Temperatur von höchstens 60° begann ich mit dem portionsweisen Eintragen von 30 g Zinkstaub. Namentlich im Anfang trat bedeutende Wärmeentwicklung und Spritzen der Flüssigkeit ein, sodaß eine Kühlung des Kolbens durch Einstellen in Eiswasser erforderlich ist. Sobald das Spritzen beim Eintragen von Zinkstaub aufgehört hatte, schüttelte ich kräftig eine Minute, erwärmte eventuell wieder auf 60° und fügte eine neue Portion hinzu, schüttelte wieder ca. 1 Minute usw., bis die 30 g Zinkstaub in ca. 15 Minuten eingetragen waren. Das Ende der Reaktion erkannte ich daran, daß die über dem Zinkstaub stehende Flüssigkeit farblos war und dies auch blieb beim Eintragen von noch etwas Zinkstaub. War die Reaktion noch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2624.
[2]) Ann. d. Chemie **184**, 79.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1221; **29**, 864.

nicht beendet, wurde die Flüssigkeit beim Eintragen des Zinkstaubs ziemlich dunkelbraun. Ich filtrierte nun schnell vom Zinkschlamm ab, kochte ihn schnell mehrmals mit etwas Alkohol auf, tat die anfangs farblosen sich allmählich gelb bis rot färbenden Filtrate zusammen, aus denen sich schon nach ca. 5 Minuten ein orangeroter Farbstoff allmählich abscheidet. Ich destillierte schnell im Vakuum bei niederer Temperatur die Hälfte des Alkohols ab und fällte aus der Alkohollösung in einer Kältemischung das Bromphenylhydroxylamin mit viel Eiswasser. (Vor dem Fällen filtriere man eventuell vom ausgeschiedenen Farbstoff ab). Das wiederum schleunigst abfiltrierte rötlich ausschauende Produkt kristallisierte ich nach schnellem Trocknen auf Ton aus heißem Benzol durch Fällen mit der vierfachen Menge Ligroin um. Ich erhielt so in 75%iger Ausbeute ein in dünnen glänzenden weißen Blättchen kristallisierendes Produkt, das bei 94° (Bamberger 91°) schmolz.

Je langsamer man arbeitet, um so mehr Farbstoff fällt aus, dessen Beseitigung die Ausbeute um 50% schmälern kann. Man beseitige ihn durch häufiges Aufkochen mit niedrig siedendem Petroläther, in dem er zum Unterschied vom Hydroxylaminkörper leicht löslich ist. Erst dann kristallisiere man aus Benzol und Ligroin um.

Die schnellste, einfachste, aber höchstens zu 45%iger Ausbeute führende Methode, die ich Ungeübteren empfehle, ist folgende:

Nach Beendigung der Reduktion filtriert man schnell die heiße Lösung in einen großen ungefähr einen Liter Eiswasser enthaltenden Saugkolben hinein. Sofort scheidet sich das Bromphenylhydroxylamin ab, das sofort abfiltriert, nur durch sehr wenig Farbstoff verunreinigt ist. Umkristallisation wie vorher.

Das p-Bromphenylhydroxylamin ist in Alkohol, Äther, heißem Benzol sehr leicht löslich, in kaltem Benzol schwer löslich, in Ligroin und Petroläther unlöslich. Schon die feste Substanz reduziert Silberlösung. Es brennt auf zarten Hautstellen und reizt stark zum Niesen. Nur der absolut trockene Körper hält sich vor Licht geschützt einige Wochen.

1,2-Phenyl-3-p-Bromphenyloxyamidin.

16 g Benzanilidimidchlorid wurden mit 12 g p-Bromphenylhydroxylamin, beide in wenig absolutem Äther gelöst, in Reaktion gebracht. Schon in der Kälte färbte sich die Lösung

dunkler, und es schied sich ein gelbes Öl ab. Eine Probe erstarrte beim Reiben mit einem Glasstabe, löste sich vollkommen in Alkohol und gab mit Eisenchlorid die charakteristische Blaufärbung. Der Rest wurde bei 45° fast eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt und dann in eine Kältemischung gesetzt. Die kristallinische Ausscheidung wurde zweimal mit Äther aufgekocht, um unverändertes Bromphenylhydroxylamin und Imidchlorid herauszuholen, der feste bräunlich-grüne Körper in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die grüne Farbe des Filtrats schlug nach Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure beim Erwärmen in gelb um, und nach Zusatz von mehr Salzsäure schied sich ein gelblicher fester Körper, das Chlorhydrat des Oxyamidins, ab. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es große schöne farblose Kristalle, die bei 207° mit violetter Farbe schmelzen.

Das Ausfällen der Base geschieht wie bei dem isomeren Körper. Ich erhielt, da ich von dem reinen Chlorhydrat ausging, sofort einen reinen, gelben, voluminösen Körper vom Schmelzpunkt 175° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Bei langsamem Erhitzen schmilzt er bei 164—165°.

Stickstoffbestimmung:

0,1804 g Substanz gaben 12,22 ccm N (16° und 746 mm).

Für $C_{19}H_{15}ON_2Br$	gefunden:	berechnet:
	7,76% N	7,63% N.

Das Oxyamidin löst sich beim Erwärmen in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, etwas schwerer als das isomere in heißem Essigester; es ist unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther. Man kristallisiert nötigenfalls am besten aus heißem Benzol durch Fällen mit Ligroin oder Äther um oder auch aus heißem Alkohol und wenig Wasser.

II. Reduktion der beiden soeben beschriebenen Oxyamidine mittelst schwefliger Säure.

5 g 1-p-Bromphenyl -2,-3-Phenylhydroxylamin wurden mit ca. 30 ccm absolutem Alkohol übergossen, und in diese Emulsion wurde ein langsamer Strom von sorgfältig getrocknetem Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, bis schon nach 5 Minuten eine herausgenommene Probe keine Blaufärbung mit Eisenchlorid mehr zeigte. Es trat deutlich wahrnehmbare Erwärmung ein, und ich erhielt eine klare gelbe

Lösung. Durch Überleiten von trockener Luft verdunstete ich bei ca. 40° die schweflige Säure: den Alkohol destillierte ich zur Hälfte im Vakuum ab. Die klare Lösung wurde dann mit sehr verdünnter Natriumkarbonatlösung versetzt, wodurch ein gelblich weißer voluminöser Körper ausfiel, der sich in Äther vollkommen löste. Nach mehrmaligem Ausäthern, Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat und Verdunsten desselben, hinterblieb ein weißliches amorphes Pulver, das bei 117—120° schmolz.

Das unter genau denselben Bedingungen und ähnlichen Erscheinungen erhaltene Rohprodukt des Isomeren schmolz bei 115—118°. Bei den so angeordneten Versuchen erhielt ich eine Ausbeute von 90%.

Die häufigen gegen die beschriebenen stets variierten Versuche, bei denen die beiden Isomeren nebeneinander, also für sie unter genau den gleichen Bedingungen, reduziert wurden, waren sowohl in ihrem Verlauf stets etwas verschieden, als auch führten sie fast immer zu Rohprodukten, die mit einem Unterschied von 2—3° schmolzen. Es sei ein solcher Versuch mit allen seinen Erscheinungen hier beschrieben, wobei ich das in dieser Darstellung zuerst beschriebene Oxyamidin mit I, das andere mit II bezeichnen will:

Je 1 g reines Oxyamidin I und II wurden mit 15 ccm absolutem Alkohol übergossen und in diese Emulsionen wurde trockenes Schwefeldioxyd bis zur Sättigung unter Kühlen eingeleitet. Es entstanden nach wenigen Minuten gelbe Lösungen. Nach zweistündigem Stehen hatte sich bei beiden in gleicher Menge ein gelber Körper ausgeschieden, der sehr schlecht zwischen 60° und 100° schmolz. Nach weiteren 2 Stunden hatte sich I zur Hälfte wieder gelöst, bei II anscheinend nichts. Nach dem Verdunsten der schwefligen Säure und dem fast vollständigen Abdestillieren des Alkohols im Vakuum hinterblieb bei I ein gelblich weißer, trüber, öliger Körper, bei II stets ein fester, gelber Körper (neben wenig Alkohol). I und II wurden nun mit verdünnter Sodalösung durchschüttelt. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Verdunsten des Äthers, hinterließen die Ätherlösungen gelblich weiße Körper. Das Rohprodukt von I schmolz bei 116—118°, das von II bei 114—117°. (Einmal bei 113—117°). Bei den Umkristallisationen aus Alkohol erlangte das Rohprodukt aus I fast immer schon nach einer Umkristallisation den richtigen Schmelzpunkt des reinen Amidins von 123—124°, während das Rohprodukt von II nach der ersten Umkristallisation zwischen 120° und 123° und erst nach der zweiten bei 123° schmolz. Die reinen Körper

schmolzen, selbst wenn beide vermengt waren, bei 123—124° bei langsamem Erhitzen. Die Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen.

Anstatt mit Natriumkarbonat wurde auch mit in Wasser suspendiertem alkalifreien Bleihydroxyd verseift mit allerdings schlechter Ausbeute. Auch wurde versucht, durch Vermeiden von Wärme beim besprochenen Verdunsten und Umkristallisieren zu verschiedenen Amidinen zu gelangen; doch unterschieden sich immer nur die Rohprodukte um eine Schmelzpunktsdifferenz von höchstens 3°.

Brombestimmungen:

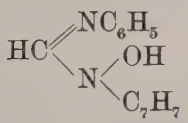
Von dem aus Oxyamidin I gewonnenen Amidin gaben 0,1928 g Substanz 0,1040 g AgBr.

Von dem aus Oxyamidin II gewonnenen Amidin gaben 0,1385 g Substanz 0,0745 g AgBr.

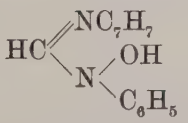
Für $C_{19}H_{15}N_2Br$ gefunden:	berechnet:
I. 22,98% Br	
II. 22,89% Br	22,79% Br.

Das Amidin ist ein weißer, unter dem Mikroskop als kristallinisch sich erweisender Körper. Er löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Essigester, leicht in Alkohol und beträchtlich auch schon in kaltem Ligroin.

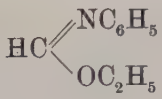
III. Darstellung der isomeren Oxyamidine.



und

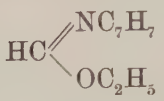


Vom ersten, dem 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin ist nur kurz von Ley[1]) die Existenz seines Kupfersalzes erwiesen. Das freie Oxyamidin ist nicht bekannt. Es wurde durch Einwirkung des p-Tolylhydroxylamins auf den Äthyläther des Isoformanilids

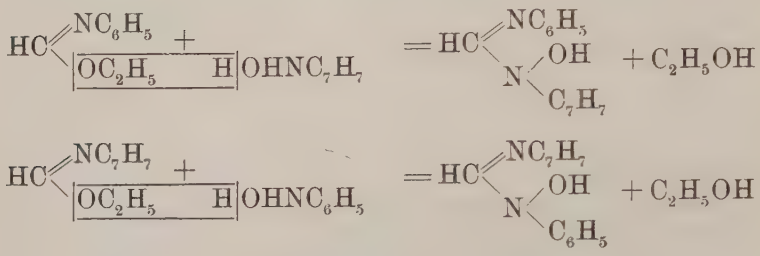


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 1453.

erhalten; das zweite, das 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin, war bisher gänzlich unbekannt und wurde aus Phenylhydroxylamin und dem Äthyläther des Isoformtoluidins



gewonnen.



a) 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin.

Das hierzu nötige p-Tolylhydroxylamin stellte sich nach Bamberger und Rising[1]) dar, den Äthyläther des Isoformanilids durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz vom Formanilid. (Versuche, den Imidoäther durch Methylierung des Formanilids mittelst Methylsulfat zu erhalten, schlugen fehl). Comstock und Kleeberg[2]) haben diesen Äther, sowie den schwieriger zu erlangenden vom Formtoluidin[3]) beschrieben und zu seiner Darstellung auf die verwandten Methyläther[4]) verwiesen. Im allgemeinen habe ich diesen Weg verfolgt, doch möchte ich hierzu aus meinen zahlreichen Versuchen, namentlich bei der Gewinnung des Formtoluidinsilbersalzes[5]) (bei dem ich nach den Literaturangaben stets nur zu schwarzen für die Bearbeitung zum Imidoäther nicht zu verwertenden Produkten kam) verschiedene Ergänzungen machen.

Silbersalz des Formanilids.

Bei der Bereitung des Formanilids befolgte ich die Vorschrift von Wallach und Wüsten[6]). Ich nahm jedoch die

[1]) Ann. d Chem. **316,** 280.
[2]) Amer. Chem Journ. **13,** 527.
[3]) Dasselbe **16,** 377; Ber. d. deutsch. chem Ges. **32,** 37.
[4]) Dasselbe **12,** 493; dasselbe **13,** 525.
[5]) Amer. Chem. Journ. **13,** 525.
[6]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **13,** 525.

doppelte als nötige Menge kristallisierbarer Ameisensäure und destillierte das von Wallach am Schluß als bereits rein beschriebene Produkt zweckmäßig nochmals im Vakuum. Das Formanilid destilliert bei 19 mm und 95° als wasserklares Öl, das leicht und stets in der Vorlage zu schneeweißen Nadeln erstarrt. Schmelzpunkt: 47° (Wallach und auch Tobias 46°[1]).

Zur Gewinnung eines selbst am Lichte stundenlang fast weiß bleibenden Silbersalzes vom Formanilid arbeite man nach der von mir genau ausgearbeiteten bei der Herstellung des reinen Silbersalzes vom Formtoluidin auf Seite 33 eingehend beschriebenen Methode; nur braucht man beim Formanilid nicht mehr unter Lichtabschluß zu arbeiten. Die Ausbeute beträgt alsdann 85%. Schneller gelangt man allerdings zu einem weniger reinen Produkt mit schlechterer Ausbeute, wenn man mit größeren Mengen nach den von Comstock gegebenen Vorschriften arbeitet. Um diese größeren Mengen des schlammigen Silbersalzes zu trocknen, verreibe man sie in einer Reibschale zunächst mit verdünntem Alkohol, sauge ab, verreibe darauf mit absolutem Alkohol, sauge wieder ab, verreibe mit gewöhnlichem Äther und wasche schließlich mit absolutem Äther nach. Das Salz läßt sich sehr schlecht filtrieren. Weiter trockne man, wie auf Seite 34 beschrieben.

Zur Darstellung des

Äthyläthers des Isoformanilids

verweise ich auch auf den beim Imidoäther des Isoformtoluidins unbedingt nötigen und auf Seite 34 eingehend berichteten Weg. Jedenfalls arbeite man mit kleinen, ganz trocknen Portionen, füge von Anfang an so viel absoluten Äther hinzu, daß alles Salz benetzt ist (ein Kochen das Äthers nach Comstock habe ich alsdann nicht konstatieren können), lasse nicht einmal, sondern zweimal 24 Stunden unter gutem Verschluß (paraffinierter Kork, kein Gummistopfen) stehen und setze nach dem Ausziehen des Imidoäthers mit Äther das Salz nochmals mit Jodäthyl zweimal 24 Stunden an. Man gewinnt auf diese Weise noch ca. 10% Imidoäther.

1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin.

7 g Äthylisoformanilid, in ca. 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 5,8 g p-Tolylhydroxylamin, ebenfalls in ca. 20 ccm absolutem Alkohol, versetzt. Eine

[1]) Dasselbe **16**, 145.

Erwärmung war nicht wahrnehmbar, doch färbte sich die anfangs fast farblose Lösung in wenigen Minuten beim Schütteln gelb. Eine herausgenommene Probe zeigte sogleich die Eisenchloridreaktion. Die vereinigten Lösungen wurden auf dem Wasserbade bei ca. 50—60° so lange erhitzt, bis nach ca. einer halben Stunde der Geruch nach dem Äthylisoformanilid vollständig verschwunden war. Es hinterblieb eine klare gelbe Lösung, die in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung versetzt wurde. Beim Erkalten schied sich ein gelber nadelförmig kristallisierender Körper aus. Dieses Rohprodukt betrug fast 10 g (gegen 11 g der Theorie); es begann bei 130° sich braun zu färben und schmolz bei 134—135° unter Zersetzung.

Geht man bei der Darstellung des Oxyamidins von größeren Mengen der nötigen Ingredienzien in konzentrierten alkoholischen Lösungen aus, so tritt deutlich wahrnehmbare Erwärmung auf und es schied sich beim Erkalten ohne Zusatz von Wasser ein Kristallbrei aus. Man kristallisiert das Oxyamidin um aus wenig heißem Alkohol oder aus heißem Benzol oder heißem Essigester durch vorsichtiges Überschichten mit Petroläther. Namentlich aus den letzten Solventien scheidet es sich in feinen langen, dünnen, gelben, glänzenden Nadeln ab.

Stickstoffbestimmung:

Hierzu wurde ein aus Essigester und Petroläther umkristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 144° bei raschem Erhitzen benutzt.

0,1831 g Substanz gaben 19,21 ccm N (15° und 744 mm).

Für $C_{14}H_{14}ON_2$	gefunden:	berechnet:
	12,02 % N	12,39 % N.

Das Oxyamidin färbt sich, rasch erhitzt, bei 141° braun und schmilzt bei 144° unter Zersetzung; langsam erhitzt färbt es sich von 130° an braun und schmilzt je nach der Langsamkeit des Erhitzens bei 135—140°. Es ist etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, ferner leicht löslich in heißem Benzol, Essigester, schwer löslich in kaltem; fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Petroläther und Äther.

Dieses Oxyamidin gibt keine Fluoreszenzerscheinung in Chloroformlösung mit Pikrylchlorid; der III. Teil dieser Arbeit handelt hiervon ausführlich.

b) 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin.

Bei der Gewinnung dieses Oxyamidins möchte ich aus den erwähnten Gründen die Darstellung des Äthyläthers vom Isoformtoluidin aus dem Silbersalz des Formtoluidins und Äthyljodid genau beschreiben. Das

Formtoluidin

wurde nach der Vorschrift von Bamberger und Wallach[1]) hergestellt, jedoch mit der Abänderung, daß das Rohprodukt im Vakuum bei 24 mm destilliert wurde, wo es bei 175° übergeht (bei 16 mm bei 143°). Diese Methode fand ich vorteilhafter als eine Umkristallisation aus Äther, was die genannten Autoren empfehlen. Die schneeweiße Kristallmasse schmilzt bei 51° (Bamberger[2]) 53°, Tobias[2]) 52°).

Ich habe nun verschiedentlich vergeblich versucht, das

Silbersalz des Formtoluidins

im Lichte (Comstock schreibt nichts von Lichtabschluß vor) genügend hell und rein zur Darstellung des Imidoäthers zu erhalten. Selbst beim Ausgehen von reinsten Materialien, von kleinen Mengen, großen Verdünnungen etc. färbte sich das Salz bereits nach 5 Minuten zusehends grauer. Nach einer halben Stunde wurde es beim Abfiltrieren schon blauschwarz, und durch Auswaschen mit Alkohol ließ sich ein blutroter Farbstoff extrahieren, also ein deutliches Zeichen tiefgehender Zersetzung. Wurde dieses blauschwarze Salz nach dem sorgfältigen Trocknen mit Jodäthyl in Reaktion gebracht, so erhielt ich nur ganz geringe Mengen (höchstens 5 %) an reinem Imidoäther.

Erst als ich von der Fällung des Salzes an bis einige Stunden vor dem Ausäthern des mit Jodäthyl gebildeten Imidoäthers stets im Dunkelzimmer bei rotem Lichte arbeitete, erhielt ich ein hellgraues Salz, ja sogar ein fast weißes, selbst nach dem Trocknen am Licht stundenlang fast weiß bleibendes Salz nach folgender Methode:

Nicht mehr als jeweilig 5 g im Vakuum destilliertes schneeweißes Formtoluidin wurden in ca. 75 ccm 50 %igem Alkohol gelöst; hierzu wurde die nicht ganz ausreichende Menge von höchstens 6 g Silbernitrat (6,3 g ist die berechnete Menge),

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24,** 2080.
[2]) Ebenda **15,** 2446.

ebenfalls in 75 ccm kaltem 50%igem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Nun ließ ich am besten mittels eines Tropftrichters zu diesen vereinigten Lösungen höchstens 1,2 g (1,48 g ist die berechnete Menge) absolut reines aus Natrium bereitetes Natriumhydroxyd, in 40 ccm 50%igem Alkohol gelöst tropfenweise unter fortwährendem Schütteln so langsam hinzufließen, daß die durch das Ausfallen des Silberoxydes auftretende Bräunung stets wieder verschwand. Nachdem alle Natronlauge zugetröpfelt war, filtrierte ich das vollkommen weiße schwammige Salz durch eine größere Nutsche, sodaß das Salz zwecks guten Auswaschens nur in dünner Schicht auflag. Nach gutem Auswaschen mit Wasser, wusch ich mehrmals mit verdünntem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol, dann mehrmals mit gewöhnlichem Äther nach, und schließlich spritzte ich absoluten Äther auf das Salz. Das hinreichend ausgewaschene Salz ließ ich mit Filter in einem braunen Vakuumexsikkator über mehrmals zu erneuernder konzentrierter Schwefelsäure stehen, bis der Geruch nach Alkohol und Äther sich nach ca. 2 Tagen fast verloren hatte. Nun ließ es sich schon leidlich pulverisieren. Nachdem es im Thermostaten noch ca. 24 Stunden auf höchstens 40° erwärmt war (immer im Dunkelzimmer), konnte ich es zu Staub pulverisieren. Dieser stand dann noch über Phosphorpentoxyd 1—2 Tage, bis eine Probe beim vorsichtigen Erhitzen im Reagenzglase keinerlei Feuchtigkeitsbeschlag mehr gab.

Äthylisoformtoluidin.

Je 5 g trockenes Silbersalz des Formtoluidins werden in einem kleinen Erlenmeyer mit 3,5 g Jodäthyl (3,23 g ist die berechnete Menge), in 6 ccm absolutem Äther gelöst, übergossen. Man füge soviel absoluten Äther hinzu, daß die ganze Masse eben durchfeuchtet ist und verschließe gut durch paraffinierten Kork (kein Gummistopfen). Wahrnehmbare Erwärmung trat bei diesen kleinen Mengen nicht ein (Comstock spricht vom Kochen des Äthers). Man lasse 2 × 24 Stunden stehen, indem man alle 3—4 Stunden das Gemisch durchschüttelt; nach 24 Stunden schon hat es sich bedeutend mehr verflüssigt; erst jetzt in den letzten 24 Stunden setze man das Salz zum erstenmal dem Lichte aus und zwar ca. 8—10 Stunden. Man ziehe alsdann aus den einzelnen Portionen den Imidoäther mit absolutem Äther aus und setze das Silbersalz nochmals mit Jodäthyl an; man gewinnt so noch einige Prozente des Äthers. Von der ätherischen Lösung destilliert man den Äther und das überschüssige Jodäthyl ab. Das zurückbleibende braune

schwere Öl destilliere man im Vakuum, wo bei 19 mm und 118° (bei 16 mm und 114°) ein wasserklares, in dickerer Schicht schwach grünlich gefärbtes Öl übergeht. Es färbt sich nach einigen Tagen grüngelb und scheidet nach ein bis zwei Monaten große gelbe Kristalle aus, die jedoch nicht weiter untersucht worden sind. Ausbeute an Imidoäther: 75%.

1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin.

Die Darstellung geschieht genau wie die des Isomeren (vergl. S. 31).

Stickstoffbestimmung:

0,1898 g Substanz gaben 20,74 ccm N (15° und 748 mm).

Für $C_{14}H_{14}ON_2$	gefunden:	berechnet:
	12,59% N	12,39% N.

Dieses Oxyamidin gleicht dem Isomeren in frappanter Weise. Die Löslichkeitsverhältnisse sind genau dieselben; auch lassen sich die beiden aus Essigester und Petroläther umkristallisierten reinen Oxyamidine unter dem Mikroskop nicht von einander unterscheiden. Der Schmelzpunkt differiert nur um höchstens einen Grad. Bei langsamem Erhitzen färbt sich auch das 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin von 130° an braun und schmilzt dann zwischen 134—140° unter Braunfärbung. Bei sehr raschem Erhitzen schmilzt es (beide Isomere in demselben Bad) bei 145°, also einen Grad höher als das Isomere. Verreibt man aber die beiden Oxyamidine, so tritt stets eine Schmelzpunktdepression ein, selbst bei raschem Erhitzen schmelzen sie nie höher als 121°.

Auch dieses Oxyamidin zeigt wohl die Eisenchloridreaktion, jedoch nicht die Fluoreszenzreaktion in Chloroformlösung mit Pikrylchlorid.

Kupfersalze der beiden isomeren Oxyamidine $HC(NC_6H_5)N(OH)C_7H_7$ und $HC(NC_7H_7)N(OH)C_6H_5$.

Ihre Darstellung war ähnlich den bereits von Ley dargestellten Kupferverbindungen anderer Oxyamidine[1]):

0,5 g reines Oxyformamidin wurden in 50%igem heißen Alkohol gelöst und mit 0,25 g $CuSO_4$ in 50%iger alkoholischer Lösung langsam versetzt. Es fiel sofort ein kupferfarbener voluminöser Niederschlag aus.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 244; **34**, 2630.

Die Kupfersalze beider Isomeren sind in Benzol, Toluol, Essigester und Pyridin beim Erwärmen leicht löslich mit rotbrauner Farbe; die Farbe der Lösung ist dunkler als die des trockenen Salzes. Beim Erkalten scheiden sie sich aus den ersten drei Solventien bereits nach einer halben Stunde in feinen Nadeln ab, aus Pyridin erst nach mehreren Stunden. Das Kupfersalz des 1-Phenyl-3-p-tolyloxyformamidins schmilzt bei 245° (Ley ca. 248°); das Kupfersalz des Isomeren schmilzt in demselben Bad erst bei 261°, während der Schmelzpunkt des anderen Salzes selbst nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol nicht über 245° hinausging.

Die Kupfersalze wurden auch mit Kupferacetat hergestellt und aus den verschiedenen, genannten Solventien umkristallisiert. Immer schmolz das eine um 16 Grade höher als das andere, worin ein weiterer Beweis liegt, daß wirklich trotz aller Ähnlichkeit zwei isomere Oxyamidine vorliegen. Beide Salze sind äußerst beständig.

Kupferbestimmung des Salzes vom Schmelzpunkt 245°:

0,2940 g Substanz gaben 0,0451 g CuO.

Für $(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu$ gefunden:	berechnet:
12,24 % Cu	12,38 % Cu.

Kupferbestimmung des Salzes vom Schmelzpunkt 261°:

0,4115 g Substanz gaben 0,0626 g CuO.

Für $(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu$ gefunden:	berechnet:
12,15 % Cu	12,38 % Cu.

Umwandlung der isomeren Oxyamidine in Harnstoff.

Die beschriebenen, isomeren Oxyamidine halten sich nur in ganz trockenem Zustande im braunen Glase. Ein etwas feuchtes Rohprodukt von 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin zeigte z. B. nach 14 Tagen keine Eisenchloridreaktion mehr. Wie sich herausstellte, hatte es sich von selbst in Phenyltolylharnstoff verwandelt. Eine ähnliche Umlagerung des Diphenyloxyformamidins in Diphenylharnstoff hat Bamberger[1]) beschrieben, indem er auf das betroffene Kupfersalz Essigsäureanhydrid wirken ließ. Bei den beiden vorliegenden Oxyamidinen geht diese Umwandlung ohne Essigsäureanhydrid schon vor sich, am leichtesten in alkoholischer Lösung.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1876.

$^1/_2$ g reines 1-Phenyl-3-p-tolyloxyformamidin wurde in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach 3 Stunden zeigte sich noch deutlich die Eisenchloridreaktion, während nach 6 Stunden mit Eisenchlorid eine grüne Färbung auftrat. Bei weiterem Erhitzen färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler und gab nach ca. 10 Stunden mit Eisenchlorid keine Spur von Färbung mehr. Nach dem Versetzen mit Wasser bis zur Trübung kristallisierten beim Erkalten lange weiße Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 215° zeigten (Paal[1]) 212°). Noch leichter geht die Umlagerung mit unreinem Oxyamidin vor sich.

Eine Lösung von Oxyamidin in Chloroform zeigte nach viertägigem Stehen in der Wärme noch deutliche Eisenchloridreaktion. Nach 14tägigem Stehen aber gab sie keinerlei Färbung mehr mit Eisenchlorid; jetzt erst war die Umwandlung vollkommen.

Das isomere 1-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin braucht zur Umwandlung etwas längere Zeit.

Stickstoffbestimmung
vom Harnstoff aus 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin:

0,1892 g Substanz gaben 20,62 ccm N (19° und 756 mm)

Für $C_{14}H_{14}ON_2$	gefunden:	berechnet:
	12,47 % N	12,39 % N.

IV. Reduktion der isomeren Oxyamidine

$C_{14}H_{14}ON_2$

Ich werde hierbei das 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidin mit Oxyamidin III, das isomere mit Oxyamidin IV bezeichnen und ebenso die entsprechenden Amidine.

Die Anwendung metallischer Reduktionsmittel führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Aluminiumamalgam mußte in großem Überschuß zwei Stunden lang auf eine alkoholische Lösung von 3 g Oxyamidin einwirken, bis eine herausgenommene Probe keine Blaufärbung mit Eisenchlorid mehr zeigte. Es trat allerdings Reaktion ein, was an der beträchtlichen Wärmeentwicklung zu bemerken war, doch hinterließ der ätherische Auszug nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein dunkelbraunes Öl, das durch keinerlei Mittel zum

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2426.

Kristallisieren zu bringen war. Jedenfalls war völlige Spaltung des Amidinkomplexes eingetreten.

Die Reduktion mittels schwefliger Säure verläuft bei III glatt folgendermaßen:

3 g reines Oxyamidin III wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol übergossen und über diese Emulsion Schwefeldioxyd geleitet. Schon nach 2 Minuten trat vollkommene Lösung ein. Wegen der auftretenden ziemlich starken Erwärmung wurde mit Eiswasser gekühlt. Nach höchstens 5 Minuten war alles Oxyamidin in die Sulfaminsäure übergeführt, da keinerlei Eisenreaktion mehr festzustellen war. Die schweflige Säure wurde durch Überleiten von trockener Luft bei höchstens 40° verdunstet, der Alkohol jedoch nicht vollständig. Es hinterblieb ein teils fester, teils öliger Körper, der in Alkohol aufgenommen und kräftig mit Natronlauge im Überschuß geschüttelt wurde. Das ausfallende etwas gelb gefärbte Produkt wurde in Äther gelöst, aus welcher Lösung sich nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers meistens ölige, selten feste Körper ausschieden. Aus ihrer alkoholischen Lösung fiel beim Zusatz von Wasser ein weißes Produkt aus, das bei 80—82° schmolz. Aus Alkohol oder Petroläther umkristallisiert, schmolz es bei 85°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren kann man den Schmelzpunkt bis auf 86° bringen. Ausbeute fast quantitativ.

Versuche, anstatt mit Natronlauge mit Natriumkarbonat oder alkalifreiem Bleihydroxyd zu verseifen oder Erwärmung nach Möglichkeit auch bei den Umkristallisationen zu vermeiden, führten stets zu denselben Resultaten, mit Bleihydroxyd jedoch mit bedeutend schlechterer Ausbeute.

Dieses weiße Amidin ist vollständig identisch mit dem von Wheeler[1]) beschriebenen.

Stickstoffbestimmung:

0,2082 g Substanz gaben 24,04 ccm N (17° und 750 mm)

Für $C_{14}H_{14}N_2$	gefunden:	berechnet:
	13,22% N	13,33% N.

Das Amidin löst sich nur schwer in Salzsäure, da sein Chlorhydrat in Wasser schwer löslich ist. Man stellt das Chlorhydrat dar, indem man trockene Salzsäure in die ätherische Lösung des Amidins leitet. Es scheidet sich unter beträchtlicher Erwärmung ein weißes Salz aus, das bei 221—225°

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 37.

schmilzt. Es löst sich in verdünntem und absolutem Alkohol, nicht in Petroläther und Benzol. Nach dem Umkristallisieren schmilzt es bei 229°. Die

Reduktion von 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidin (IV)

gestaltet sich gänzlich anders. Von den 24 stets etwas variierten Versuchen (die zur Hälfte gleichzeitig unter genau denselben Bedingungen mit III zusammen gemacht wurden) seien hier zwei eingehend beschrieben, die das über 100° schmelzende Amidin in bestmöglicher, nämlich 15%iger, Ausbeute gaben:

Höchstens 5 g reines Oxyamidin IV wurden mit 25 ccm absolutem Alkohol übergossen, und in diese Emulsion wurde unter guter Eiskühlung trockenes Schwefeldioxyd ganz allmählich eingeleitet. Vollkommene Lösung, wie bei III, trat hierbei selten ein; es blieb fast stets ein ungelöster, gelblicher Körper zurück, der sich bei längerem Einleiten von schwefliger Säure stets vermehrte. Nach ca. einer halben Stunde leite man einen kräftigen Strom von Schwefeldioxyd (pro Sekunde eine Blase) und nach $1^1/_2$ Stunden jage man noch eine halbe Stunde lang die schweflige Säure recht schnell hindurch. Nur dann gelingt es, alles Oxyamidin langsam und vollständig zu reduzieren. Man überzeuge sich jedenfalls stets, ob sowohl die ausgeschiedene Sulfaminsäure als auch die alkoholische Lösung im Kolben, in viel Alkohol bis zur vollständigen Vertreibung der schwefligen Säure gekocht (die Sulfaminsäure löst sich hierbei nie vollständig) keine Blaufärbung mit Eisenchlorid mehr gibt. Alsdann schüttle man mit Bleihydroxyd in bedeutendem Überschuß kräftig und extrahiere das freie Amidin mit Alkohol, aus dem man durch Zusatz von Wasser einen weißlichen zwischen 90° und 110° schmelzenden Körper erhält. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus mäßig erwärmtem Alkohol und Versetzen mit Wasser oder aus mäßig erwärmtem Petroläther, wobei aber die Ausbeute bedeutend beeinträchtigt wird, kann man dann den Schmelzpunkt bis auf fast 120° bringen. Immer bleibt er aber unscharf.

Bei der andern Methode, nach welcher man ebenfalls das am höchsten schmelzende Produkt in 15%iger Ausbeute erhält, arbeitet man zunächst nach dem vorstehenden Versuch, bis man mit Bleihydroxyd das freie Amidin ausgeschieden hat. Man nehme dieses in Äther auf und leite sofort Salzsäuregas ein. Es scheidet sich ein weißes Salz ab, das man, ohne es umzukristallisieren, in Wasser suspendiert und mit Sodalösung

zersetzt. Der abfiltrierte weiße Körper zeigt sowohl als Rohprodukt als auch bei den Umkristallisationen den erwähnten ähnliche Schmelzpunkte.

Die so erhaltenen Amadine IV, deren unscharfe Schmelzpunkte innerhalb der Grade 98° und 120° lagen (sie schmolzen meist innerhalb von 3 Graden), also stets bedeutend höher als 85°, zeigten unter dem Mikroskop genau dasselbe kristallinische Gefüge wie Amidin III. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben: löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, Ligroin, Petroläther (schon in der Kälte merklich).

Beim Liegen verwandelt sich Amidin IV vom höheren Schmelzpunkt in Amidin III vom niederen; der Schmelzpunkt sinkt allmählich innerhalb von 2—3 Tagen. Ebenso schmilzt das über 100° schmelzende Produkt, wenn es eine Zeit lang auf ca. 125° erhitzt wird, nach dem Erkalten und eventuell Umkristallisieren bei 85°.

Die Ausbeuten des Amidins IV lassen sich bis auf ca. 45% steigern, wenn die Reduktionen als auch die Umkristallisationen in der Wärme ausgeführt werden und wenn anstatt mit Bleihydroxyd (oder auch mit Natriumkarbonat) mit Natronlauge verseift wird. Dann ging aber der Schmelzpunkt des Rohprodukts bereits nach einmaligem, höchstens zweimaligem Umkristallisieren auf 85° herunter; einige Male schmolz das Rohprodukt schon unterhalb 85°.

Den Alkohol und die schweflige Säure zu verdunsten, die freie Base mit Äther zu extrahieren und diesen wieder zu verdunsten, wie dies bei den Oxyamidinen I und II gemacht wurde, ist zu verwerfen, da sich bei diesen lange dauernden Operationen ein violetter Farbstoff bildet, der nur durch längeres Kochen des Amidins mit Petroläther und Tierkohle zu beseitigen war. Ebenso mußte der Versuch, die Sulfaminsäure umzukristallisieren, aufgegeben werden, da sie sich hierbei zersetzte.

Zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurden weiße Körper vom Schmelzpunkt 105—108° und 98,5—101°, zur Stickstoffbestimmung ein solcher vom Schmelzpunkt 108—110° benutzt.

C- und H-Bestimmung I: Smp. 105—108°,

0,1637 g Substanz lieferten 0,4840 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.

C- und H-Bestimmung II: Smp. 98,5—101°,

0,1712 g Substanz lieferten 0,5006 g CO_2 und 0,0938 g H_2O.

Stickstoffbestimmung: Smp. 108—110°,

0,1843 g Substanz lieferten bei $19^1/_2{}^0$ und 758 mm 21,77 ccm N

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden für $C_{14}H_{14}N_2$:	
	I	II
C = 80,00 %	C = 80,64 %	79,74 %
H = 6,67 %	H = 6,39 %	6,08 %
N = 13,33 %	N = 13,51 %.	

Das oben (Seite 39) erwähnte Rohprodukt des Chlorhydrates dieses Amidins schmilzt bei 232—235° (das isomere Rohprodukt bei 221—225°). Es sieht wie das Isomere aus, ist in denselben Solventien löslich resp. unlöslich und schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 228—229° (wie das isomere bei 229°).

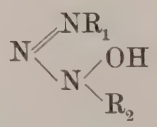
II. Abnorme Kupfersalze der Oxyamidine und verwandter Verbindungen.

Allgemeiner Teil.

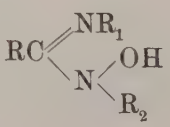
Die Oxyamidine sind, wie H. Ley fand, dadurch ausgezeichnet, daß sie äußerst wenig dissoziierte Schwermetallsalze bilden, von denen, wie im ersten Teil Seite 12 hervorgehoben wurde, die Kupfersalze besonders charakteristisch sind. Diese Verbindungen besitzen die Form normaler Salze $Me^{II}Ac_2$, wo Ac das Anion der Oxyamidine bedeutet, und fallen in erster Linie durch ihre Farbe auf, welche ganz abweichend von der den normalen Salzen, z. B. den Acetaten, eigenen Färbung ist; so sind die Kupfersalze durchweg von brauner bis rotbrauner Farbe. Daß es sich hier nicht etwa um Oberflächenfarbe handelt, geht daraus hervor, daß auch die Lösungen der Stoffe braune bis rotbraune Farbe besitzen.

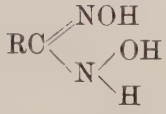
In der Bildung dieser abnormen Salze stehen die Oxyamidine nicht vereinzelt da; in der folgenden Zusammenstellung sind vier Klassen von Körpern schematisiert, welche alle solche eigenartige Kupfersalze von gleicher Farbe und gleichem Verhalten bilden:

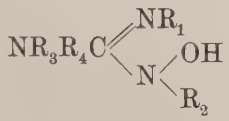
I. Azohydroxyamide



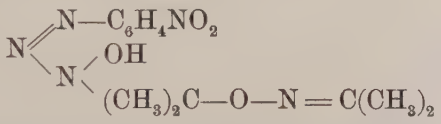
II. Oxyamidine



III. Oxyamidoxime 

IV. Oxyguanidine 

Von den unter die Rubrik I einzureihenden Salzen hat Bamberger[1]) eine große Anzahl dargestellt, von denen als einfachstes das Phenyl - azo - hydroxymethylamid - Kupfersalz $(C_7H_8ON_3)_2Cu$ hier genannt sei. Es kristallisiert aus Alkohol, in dem es sich in der Hitze mit tiefbrauner Farbe auflöst, in braunroten bronzeglänzenden Nadeln. In das angegebene Schema I läßt sich auch ein von Bamberger[2]) beschriebener Acetoximdiazokörper einreihen:



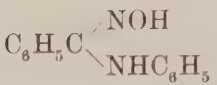
der ebenfalls dieses rotbraune Kupfersalz gibt.

Ersetzt man in den Azohydroxyamiden den einen Azostickstoff durch die äquivalente Gruppe

so resultieren die unter II verzeichneten Oxyamidine, die in vielen Reaktionen eine bemerkenswerte Analogie mit den Bambergerschen Azohydroxyamiden aufweisen, so namentlich in den sich in hohem Grade gleichenden Kupfersalzen, die in zahlreicher Anzahl von H. Ley[3]) erhalten sind und deren Reihe auch durch vorliegende Arbeit ergänzt wird.

Für die sich von Schema III herleitenden Verbindungen, die Oxyamidoxime, wurden ebenfalls von H. Ley[4]) die charakteristischen Kupfersalze beschrieben. Auch scheint für einige Amidoxime $RC(=NOH)(—NHC_6H_5)$ ähnliches zuzutreffen z. B. für das in vorliegender Arbeit beschriebene Benzenylanilidoxim

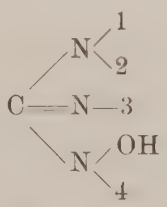
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30,** 2283.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32,** 1548.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31,** 244; **34,** 2629; **35,** 1453; **36,** 18.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31,** 2128.



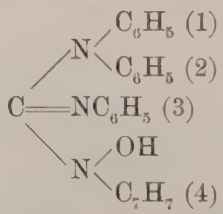
welches ebenfalls dieses rotbraune Kupfersalz liefert; es ist möglich, daß die Amidoxime dann in der tautomeren Form reagieren:

tautomere Form.

Für die vierte oben angeführte Klasse der Oxyguanidine wurde von mir der erste Vertreter dargestellt. Diese Körper lassen sich in folgendes Schema einreihen:



worin 1, 2, 3 und 4 Radikale und zugleich deren Stellungen bezeichnen. Das von mir dargestellte Oxyguanidin:

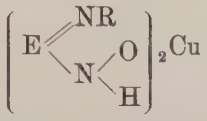


würde also als 1-, 2-, 3-Phenyl-4-p-Tolyloxyguanidin zu bezeichnen sein. Die Oxyguanidine zeigen die Reaktionen der Oxyamidine, die Blaufärbung in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, sowie die charakteristischen rotbraunen Kupfersalze.

Alle Kupfersalze, die sich von jenen vier Klassen ableiten lassen, gleichen sich in der gemeinsamen Darstellungsart aus der alkoholischen Lösung des betreffenden Körpers und Kupferacetat, in der braunen bis rotbraunen Farbe, in der geringen Dissoziation und in der großen Beständigkeit: in heißer alkoholischer Lösung werden sie selbst durch Kali nicht zerlegt. Dagegen werden sie durch Salzsäure zersetzt

unter Rückbildung der Ausgangsprodukte. In Lösungsmitteln lösen sie sich mit dunklerer Farbe als sie das Salz in trockenem Zustande besitzt; sie scheiden sich aus ihnen meistens in glänzenden Blättchen oder Nadeln ab.

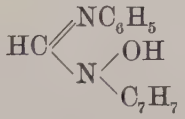
Die Molekulargröße dieser Salze ist wohl lediglich aus Analogiegründen der einfachen Formel



entsprechend angenommen, jedoch in keinem Falle direkt bestimmt worden. Aus folgenden Gründen ist aber auch eine polymolekulare Form bei diesen Salzen nicht unwahrscheinlich.

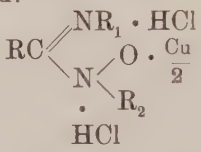
Mit dem Auftreten von Komplexsalzbildungen ist bei farbigen Salzen mitunter (Salzen farbiger Kationen) eine auffällige Änderung der Farbe verknüpft; ein Beispiel bildet das Kupferchlorid; in verdünnter Lösung sind die blauen $Cu^{\cdot\cdot}$-Jonen, in konzentrierter Lösung sind neben diesen sicher auch undissoziierte Moleküle Cu_2Cl_4 etc. vorhanden, die zum Teil wenigstens die grüne Farbe der konzentrierten $CuCl_2$-Lösung bedingen. Ähnliches scheint bei Kupferacetatlösungen, wenn auch nicht so in die Augen springend, der Fall zu sein.

Es war deshalb der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit, ein sich zur Molekulargewichtsbestimmung eignendes Kupfersalz der Oxyamidinklasse zu gewinnen und durch eine Molekulargewichtsbestimmung die Molekulargröße dieser merkwürdigen Salze eindeutig festzustellen. Hierzu wurde nach der Gewinnung eines Kupfersalzes mit niedrigem Kohlenstoffgehalt getrachtet, da ein solches bessere Aussichten für gute Löslichkeit in einwandsfrei anwendbaren Lösungsmitteln zur Molekulargewichtsbestimmung mittelst Siedepunkterhöhung zu bieten pflegt als diejenigen mit höherem Kohlenstoffgehalt. Ein brauchbares Kupfersalz wurde in dem 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidin:

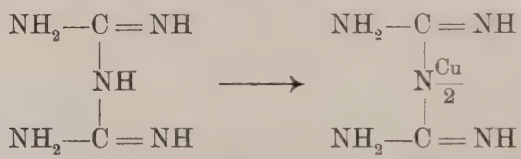


gefunden, das sich leicht in Chloroform löste. Die hierin ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode ergab jedoch ein monomolekulares Salz, sodaß die Annahme, die eigenartige Farbe durch Bildung polymolekularer Komplexe zu erklären, hinfällig ist.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft dieses abnormen Kupfersalzes ist die Tatsache, daß in ihnen die basische Natur des ursprünglichen Oxyamidins erhalten geblieben ist: das vorher genannte abnorme Kupfersalz wird nämlich beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Chloroformlösung nicht zersetzt, sondern addiert 2 Moleküle HCl unter Bildung eines an der Luft durchaus beständigen Chlorhydrates von der Zusammensetzung $CuMe_2 \cdot 2\,HCl$. Das Kupfersalz ist demnach als Base aufzufassen und dem Chlorhydrat kommt somit wohl die folgende Formel zu:



Mit Rücksicht auf den basischen Charakter der Kupfersalze ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Verbindungen in gewisser Beziehung zu den höchst charakteristischen Kupfersalzen der Biguanide und verwandter Verbindungen stehen

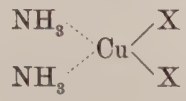


in denen der Wasserstoff der mittelsten NH-Gruppe durch Metall zu ersetzen ist. Diese Verbindungen sind ausgesprochene Basen, die mit Säuren selbst gegen Wasser durchaus beständige Salze liefern, und fallen ebenfalls durch ihre abnorme rote Farbe auf. Diese Verbindungen gehören höchstwahrscheinlich in die Klasse der sogenannten inneren Metallkomplexsalze, deren typischer Repräsentant Glykokollkupfer ist.

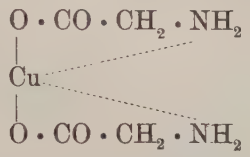
Von H. Ley ist zuerst darauf hingewiesen, daß bei Schwermetallsalzen durch die Betätigung von Nebenvalenzen in manchen Fällen eine charakteristische Änderung der Lichtabsorptionsverhältnisse bei den Salzen hervorgerufen wird. Bekanntlich zeigt Glykokollkupfer hinsichtlich der Farbe seiner wässerigen Lösung auffallende Ähnlichkeit mit den Kupferammoniaksalzen, bei denen die Lichtabsorption in wässeriger Lösung vorwiegend durch das Vorhandensein des komplexen Salzes $Cu(nNH_3)X_2$, sowie des komplexen Jons $[Cu(nNH_3]^{\cdot\cdot}$ bedingt wird. Im Sinne der Wernerschen[1]) Auffassung be-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 267.

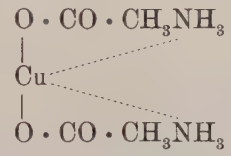
sitzt die komplexe Kupferammoniakverbindung $Cu(2\,NH_3)X_2$ die Konstitution



wobei die Ammoniakmoleküle mit dem Metallatom durch sekundäre Affinitätskräfte (sogen. Nebenvalenzen) gebunden gedacht sind. Es liegt nun die Annahme nahe, daß auch in den Kupfersalzen der Aminoessigsäuren die Amidogruppen mit dem Kupferatom durch Nebenvalenzen in Verbindung stehen:



wonach Glykokollkupfer im besonderen als Analogon des Kupferacetatammoniaks erscheint:



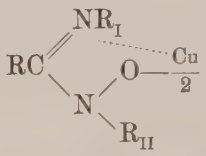
Während Glykokollkupfer seiner Zusammensetzung nach ein gewöhnliches ternäres Salz, wie etwa Kupferacetat $Cu(C_2H_3O_2)_2$, zu sein scheint, ist es seinen Eigenschaften, speziell seiner Farbe in wässeriger Lösung nach, ein Komplexsalz.

Da die die Komplexität des Metallsalzes bedingende Gruppe, in unserem Falle NH_2, ein Bestandteil des Anions des Salzes $CO_2CH_2NH_2$ ist, kann das Kupfersalz der Amidoessigsäure als inneres Metallkomplexsalz aufgefaßt werden.

Im Biguanidkupfer dürften nun ebenfalls die (NH)- oder (NH_2)-Gruppen mit dem Metallatom durch Nebenvalenzen in Verbindung stehen, so daß sich für diese Verbindungen die Formeln:

ergeben würden. Wie im Falle des Glykokollkupfers wird durch die Betätigung der Nebenvalenz die Veränderung der Farbe hervorgerufen.

Ähnliches könnte man auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Kupfersalzen annehmen und für die Oxyamidinkupfersalze folgende Formulierung aufstellen:



Für die Kupfersalze der Azohydroxyamide, der Oxyamidoxime und der Oxyguanidine würden sich von demselben Gesichtspunkt aus analoge Formeln ergeben.

Eine andere Möglichkeit wäre noch die, daß das Metall nicht indirekt unter Vermittelung von Sauerstoff an Stickstoff, sondern direkt an diesen gebunden sein könnte.

Experimenteller Teil.

A. Kupfersalze der Oxyamidine.

1. Kupfersalz des 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins.

Das 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidin wurde durch Einwirkung von Benzylhydroxylamin auf den Äthyläther des Isoformanilids in folgender Weise dargestellt:

Zu 8,26 g Benzylhydroxylamin in ca. 30 ccm absolutem Alkohol wurden 10 g Formimidoäther in wenig absolutem Äther gegeben. Es trat beträchtliche Erwärmung ein, sodaß mit Wasser gekühlt wurde. Ein Tropfen der Lösung zeigte mit Alkohol verdünnt sofort die Blaufärbung mit Eisenchlorid. Nachdem das Gemisch ca. eine halbe Stunde auf 60° erhitzt war, wurden die Lösungsmittel im Vakuum bis zur Hälfte verdunstet. Es kristallisierten, namentlich beim Erkalten, weiße Nadeln aus vom Schmelzpunkt 155—158°. Aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert, scheiden sich große farblose, rhombische Tafeln ab, die rasch erhitzt bei 165° unser Zersetzung schmelzen. Aus den Laugen dieser Umkristallisationen fällt auf Zusatz

von Wasser ein amorpher weißer Körper aus, der nach mehrmaligem Umkristallisieren ebenfalls bei 165° schmilzt.

Stickstoffbestimmung:

0,1711 g Substanz gaben 18,60 ccm N (14° und 744 mm)

Für $C_{14}H_{14}ON_2$ berechnet:	gefunden:
12,39 % N	12,52 % N.

Zur Gewinnung des

Kupfersalzes dieses Oxyamidins

wurden molekulare Mengen des reinen Oxyamidins und Kupferacetat (0,7 : 0,29), beide in 50 %igem Alkohol gelöst, langsam unter ständigem Schütteln miteinander vermischt. Es tritt zunächst eine grünliche Färbung auf, ohne daß ein Salz ausfällt. Erst wenn die Hälfte des nötigen Kupferacetates zugefügt ist, geht die grüne Färbung in eine rotbraune über, und es scheidet sich allmählich das charakteristische rotbraune Salz ab, aus kalten Lösungen amorph, aus heißen Lösungen sofort kristallinisch. Zur Reinigung löst man es in heißem Toluol, woraus es sich in glänzenden rotbraunen Schuppen abscheidet, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Kupferbestimmung:

0,4146 g Substanz gaben 0,0636 g CuO.

Für $(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu$ berechnet:	gefunden:
12,38 % Cu	12,25 % Cu.

Das Salz ist wenig löslich in kaltem und heißem Methyl- und Äthylalkohol, etwas löslicher in heißem Amylalkohol, löslich in siedendem Benzol, leichter noch in Toluol, in Chloroform schon bedeutend in der Kälte löslich, unlöslich in Ligroin und Äther.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Salzes nach der ebullioskopischen Methode in Chloroformlösung ergab ein monomolekulares Salz.

Molekulargewichtsbestimmung.

Chloroform	Substanz	△	Mol. gef.	Mol. ber.
26,15	0,4122	0,108	524	513,6
26,15	0,6532	0,170	528	
26,15	0,9074	0,241	517	
26,15	1,2826	0,351	502	

Zur Darstellung des

Chlorhydrates dieses Salzes

leitet man in die kalte konzentrierte Lösung dieses Kupfersalzes in absolut trockenem Chloroform langsam sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff, indem man jeglichen Feuchtigkeitszutritt zu der Lösung verhindert. Es tritt zunächst allmählich Entfärbung der dunkelbraunen Lösung ein; alsdann scheidet sich ein gelbliches Öl ab und an den Wänden des Kolbens setzen sich rote Tropfen an. Nach einigen Stunden oder beim Reiben mit einem Glasstabe wird das Öl gelbkristallinisch, und auch die roten Tropfen erstarren, wenn man sie mit diesem Kristallbrei verreibt, zu gelben Kristallen. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als ein einheitliches gelbes, prächtig glänzendes Produkt. An den oberen Rändern des Erlenmeyers, wohin etwas Feuchtigkeit gedrungen war, setzte sich grünes Kupferchlorid ab. In dem gelben Körper läßt sich Chlor in beträchtlicher Menge nachweisen. Die quantitativen Chlorbestimmungen ergaben, daß ein Molekül des Kupfersalzes zwei Moleküle Chlorwasserstoff addiert hatte.

Chlorbestimmungen:

I 0,3183 g Substanz gaben 0,1815 g AgCl
II 0,3665 g „ „ 0,1815 g AgCl.

Für $(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu \cdot 2\,HCl$ berechnet:	gefunden:
12,10% Cl	I 12,28% Cl
	II 12,25% Cl.

An der Luft und namentlich im Licht färbt sich dieses Chlorhydrat nach einigen Tagen dunkler gelb bis braun. Mit Wasser und verdünntem Alkohol tritt sofort Zersetzung ein. Zunächst bildet sich die rotbraune Base zurück, die aber unter dem Einfluß der gebildeten freien Salzsäure ganz allmählich weiter zerfällt, bis ein weißer Körper und eine grünliche Lösung hinterbleibt. Dasselbe geschieht, wenn man das rote Kupfersalz mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der weiße Körper erweist sich als 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidin.

Das Chlorhydrat schmilzt schlecht bei ca. 80° unter Zersetzung. Im braunen Exsikkator verliert es innerhalb 2 Tagen selbst über Kali nur sehr wenig seines Salzsäuregehaltes, während bei längerem Stehen allerdings dann ebenfalls allmähliche Zersetzung eintritt. An feuchter Luft färbt es sich

nach einigen Tagen grünlich, indem sich grünes Kupferchlorid ausscheidet.

2. Die Kupfersalze des 1-Phenyl-3-p-Tolyloxyformamidins und des 1-p-Tolyl-3-Phenyloxyformamidins sind auf Seite 35 dieser Arbeit beschrieben.

B. Kupfersalze der Amidoxime.

1) Kupfersalz des Benzenylanilidoxims.

Das Benzenylanilidoxim wurde nach H. Ley[1]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzanilidimidchlorid gewonnen. Das letzte destillierte im Vakuum bei 12 mm und 175—176°.

Berechnete Mengen von Benzenylanilidoxim und Kupferacetat wurden zusammengetan in 50%iger alkoholischer Lösung. Es fiel sofort das charakteristische rotbraune Kupfersalz aus. Man kristallisiert es am besten aus Piperidin um.

Drei Kupferbestimmungen ergaben übereinstimmend ca. $1^1/_2$% weniger Kupfer als für $(C_{13}H_{11}ON_2)_2Cu$ berechnet war. Ich dachte deshalb an Kristallwassergehalt und konnte dadurch, daß ich ca. $^1/_2$ g im Thermostaten bei höchstens 105° bis zur Gewichtskonstanz trocknete, 3 Moleküle H_2O nachweisen.

Kristallwasserbestimmungen:

I. 0,6342 g Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0644 g
II. 0,5149 g „ „ „ „ „ 0,0533 g.

Für $(C_{13}H_{11}ON_2)_2Cu \cdot 3H_2O$	berechnet:	gefunden:
	10,01% H_2O	I. 10,15% H_2O
		II. 10,35% H_2O.

Kupferbestimmungen:

I. 0,4149 kristallwasserhaltiges Kupfersalz gaben 0,0603 g CuO
II. 0,3351 „ „ „ 0,0494 g CuO.

Für $(C_{13}H_{11}ON_2)_2Cu \cdot 3H_2O$	berechnet:	gefunden:
	11,78% Cu	I. 11,62% Cu
		II. 11,79% Cu.

Das reine Salz färbt sich bei 100° eine Idee dunkler, beginnt bei 149° sich zu zersetzen und ist bei 165° zu einer schwarzen Flüssigkeit zerschmolzen. Es ist unlöslich in

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 241.

Alkohol, Äther, Ligroin, sehr wenig löslich in Benzol und Essigester. Erwärmt man es mit diesen Lösungsmitteln, so zersetzt es sich schon bei 50° mit blauer oder grüner Farbe.

2) Um zu untersuchen, ob noch andere Amidoxime derartige abnorme Kupfersalze geben, wurde aus Benzhydroximsäurechlorid[1]) und Piperidin das

Benzenylpiperidoxim

hergestellt:

5 g Benzhydroximsäurechlorid (1 Mol.) wurden zu 5,5 g Piperidin (2 Mol.), beide in absolut ätherischer Lösung, hinzugefügt. Dabei schied sich sofort salzsaures Piperidin ab. Die auftretende beträchtliche Erwärmung wurde durch Kühlung beseitigt. Nach dem Abfiltrieren vom salzsauren Piperidin und nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelblicher, öliger Rückstand, der nach einigen Stunden im Exsikkator vollkommen fest wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und wenig Wasser erhält man den Körper in weißen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137°.

Stickstoffbestimmung:

0,1806 g Substanz gaben 21,61 ccm N (16,5° und 750 mm).

Für $C_{12}H_{16}ON_2$	berechnet:	gefunden:
	13,72% N	13,74% O.

Das Benzenylpiperidoxim gibt mit Eisenchlorid keine Blaufärbung. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Essigester.

Das Kupfersalz dieses Körpers ließ sich weder kristallinisch, noch rein gewinnen. Unter den bekannten Bedingungen fiel zunächst ein hellblaues, colloidales Salz aus, das bald dunkler wurde. Im Verlauf einer halben Stunde war es braun, nach mehreren Stunden fast schwarz. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe, was die abnormen, rotbraunen Kupfersalze nicht tun. Es war unfiltrierbar.

C. Kupfersalze der Oxyguanidine.

Zur Gewinnung eines Repräsentanten der Oxyguanidine wurde mit Erfolg ein ähnlicher Weg beschritten, wie solcher

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2197.

zu den Oxyamidinen führte, nämlich die Reaktion zwischen Triphenylharnstoffchlorid und Tolylhydroxylamin.

Das

Triphenylharnstoffchlorid

erhielt ich nach Steindorff[1]) aus Triphenylharnstoff[2]) und Phosphorpentachlorid. Jedoch destillierte bei der von Steindorff vorgeschriebenen Destillation im Vakuum neben dem gewünschten Harnstoffchlorid vom Schmelzpunkt 90—91° stets (manchmal sogar nur) eine rötliche, sirupartige Masse mit in die Vorlage, die nicht aus Harnstoffchlorid bestand, da sie bei 65° schon geschmolzen war und nicht stechend, sondern angenehm roch. Ferner regeneriert das Triphenylharnstoffchlorid vom Schmelzpunkt 90—91° beim Erwärmen mit Alkohol leicht Triphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 136°, während sich aus dem gelbroten Lack nach halbstündigem Erwärmen mit Alkohol ein Körper vom Schmelzpunkt 172—173° abschied. Es scheint also bei der Vakuumdestillation sehr leicht eine Zersetzung einzutreten, weshalb ich bei weiteren Versuchen das vom Oxychlorid befreite erstarrte Produkt sofort häufig mit heißem Petroläther auszog; nach dem Verdunsten desselben über Paraffin hinterblieb das Imidchlorid stets in fast weißen Nadeln.

Die Gewinnung des

p-Tolyltriphenyloxyguanidins

gestaltet sich folgendermaßen:

12 g Triphenylchloramidin, in 30 ccm Toluol gelöst, wurden mit 6 g (1 g mehr als die molekulare Menge) p-Tolylhydroxylamin, ebenfalls in konzentrierter Toluollösung, eine halbe Stunde gekocht. Hierbei färbte sich die Lösung dunkelbraun, und es schied sich ein schmutzigbrauner Körper ab, der in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid deutliche Blaufärbung zeigte. Die Toluollösung wurde alsdann in der Hitze mit Ligroin versetzt bis zur deutlichen Trübung. Nach vierstündigem Stehen wurde der abgeschiedene dunkelbraune Körper abfiltriert, in dem sich Chlor nachweisen ließ und der deshalb als das salzsaure Salz des Oxyguanidins anzusehen ist. Es wurde mit salzsäurehaltigem Äther gewaschen, wobei ein Teil in Lösung geht; der zurückbleibende wird in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem rötlichen Filtrat

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 963.
[2]) Ebenda **9**, 398.

hiervon scheidet sich auf Zusatz von konzentrierter Sodalösung ein gelbroter Körper aus, der bei 130—135° schmilzt. Er läßt sich umkristallisieren aus wenig heißem Alkohol durch vorsichtiges Versetzen mit Wasser oder aus heißem Essigester durch Überschichten mit Ligroin; sobald sich Kristalle abgeschieden haben, füge man mehr Ligroin hinzu. Der reine Körper bildet fast weiße, etwas grünliche Nadeln und schmilzt bei 163—164°. Sollten sich beim Umkristallisieren aus Alkohol voluminöse Massen ausscheiden, so erhitze man einige Zeit auf 60—65°; der Niederschlag wird alsdann kristallinisch.

Das Arbeiten in ätherischen Lösungen, wie bei den Oxyamidinen, liefert minimale Ausbeuten; in sehr verdünnten ätherischen Lösungen tritt überhaupt keine Reaktion ein.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung:

Zur Analyse ist es notwendig, das fein zerpulverte Oxyguanidin gut mit feinem Kupferoxyd zu vermengen, da sonst ein erst vor dem Gebläse verbrennender schwarzer Lack im Schiffchen zurückbleibt.

0,1843 g Substanz gaben 0,5353 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

Stickstoffbestimmung:

0.1625 g Substanz gaben 15,14 ccm N (15° und 754 mm).

Für $C_{26}H_{23}ON_3$ berechnet:	gefunden:
C = 79,39%	C = 79,17%
H = 5,85%	H = 5,75%
N = 10,69%	N = 10,83%.

Kupfersalz des Triphenyl-p-Tolyloxyguanidins.

Zu der konzentrierten Lösung des Oxyguanidins in 50%igem kochendem Alkohol ließ ich ganz allmählich unter gutem Schütteln die berechnete Menge Kupferacetat, ebenfalls in wenig heißem 50%igem Alkohol gelöst, zutröpfeln. Nur dann scheidet sich das rotbraune Salz kristallinisch ab, andernfalls voluminös und unfiltrierbar.

Man kann die bei der Darstellung des Oxyguanidins erhaltenen Mutterlaugen zweckmäßig auf das Kupfersalz verarbeiten. Hierzu destilliere man das Lösungsmittel (Toluol, Ligroin, Alkohol und Wasser) im Vakuum ab, nehme den Rückstand in möglichst wenig heißem 50%igem Alkohol auf und versetze diese Lösung in der oben beschriebenen Weise mit überschüssigem Kupferacetat.

Kupferbestimmung:

0,4437 g Substanz gaben 0,0410 g CuO.

Für $(C_{26}H_{22}ON_3)_2Cu$	berechnet:	gefunden:
	7,50% Cu	7,39% Cu.

Das rotbraune Kupfersalz, das durchaus den Salzen der Oxyamidine gleicht, ist unlöslich in Alkohol und Essigester, leicht löslich in heißem Benzol, etwas schwerer in heißem Toluol und Xylol. Es kristallisiert am schönsten aus heißem Xylol in glänzenden Blättchen, die bei 333° unter Zersetzung schmelzen.

Im Anschluß an diese Beobachtungen seien noch kurz einige Versuche registriert, die mit dem Oxyguanidin vorgenommen wurden, besonders die

Reduktion des Triphenyl-p-Tolyloxyguanidins.

Obwohl alle Anzeichen vorhanden sind, daß die Oxyguanidine sich ebenfalls mit schwefliger Säure zu Guanidinen reduzieren lassen, ergaben die vier immer etwas variierten Versuche, für welche genügend Oxyguanidin zur Verfügung stand, nicht genug und vor allem nicht genügend reines Material zur Analyse. Die Versuche erinnerten in ihrem Verlauf an die Reduktionsversuche von 1-Tolyl-Phenyloxyamidin.[1]) Es sei hier, um späteren Arbeitern vielleicht einige nützliche Winke zu geben, der am besten gelungene Versuch mitgeteilt:

2 g reines Oxyguanidin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst; in die klare, kalte Lösung wurde ganz langsam trockenes Schwefeldioxyd eingeleitet; die auftretende Wärme vernichte man durch gute Eiskühlung. Es scheidet sich ein fester, kristallinischer Körper ab; schon nach 5 Minuten zeigt weder dieser noch die Lauge mehr Blaufärbung mit Eisenchlorid. In dem ausgewaschenen Produkt läßt sich Schwefel nachweisen, so daß in ihm auf die Sulfosäure geschlossen werden muß. Man suspendiere dasselbe in viel Wasser, schüttele so lange kräftig mit starker Sodalösung, bis sich im Scheidetrichter kein fester Körper mehr befindet und leite in die ätherische Lösung rasch Chlorwasserstoff unter Kühlung; durch Verseifen des ausfallenden weißen Chlorhydrates mit Sodalösung erhält man die freie Base, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Ligroin als kristallinischer, weißer Körper vom Schmelzpunkt 105° bei langsamem Erhitzen zurückbleibt.

[1]) Siehe Seite 37 dieser Arbeit.

Durch rasches Arbeiten kann man das Auftreten eines violetten Farbstoffs fast ganz vermeiden. Der weiße Körper reduziert Silberlösung beim Erwärmen sofort, in der Kälte innerhalb zwei Stunden. Er ist löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Benzol, Essigester, unlöslich in Ligroin.

Zum Schluß möchte ich drei Versuche, zu Oxyguanidinen zu gelangen, von negativem Erfolge zusammenfassend kurz erwähnen:

Ich ging hierbei von dem nach Weith[1]) dargestellten Dicarbyldiphenylimid aus. Wie dieses sich z. B. mit Anilin direkt zu Triphenylguanidin vereinigt, so behandelte ich es in mehreren Versuchen mit Benzylhydroxylamin, Phenylhydroxylamin und Hydroxylamin. Wohl konnte ich das Eintreten einer Reaktion an der bedeutenden Wärmeentwicklung sowie an der Dunkelfärbung der alkoholischen Lösungen bemerken, jedoch konnte ich aus den stets erhaltenen Schmieren und Lacken keinen einheitlichen Körper erhalten, der auf ein Oxyguanidin hinwies. Nur beim Benzylhydroxylaminversuch zeigte die alkoholische Lösung des Lackes mit Eisenchlorid eine bräunlichblaue Färbung und mit Kupferacetat eine Bräunung, ohne jedoch ein festes Kupfersalz zu geben.

Aus diesen Versuchen habe ich in geringen Mengen nur zwei Körper isolieren können, von denen der eine sich als Kyaphenin erwies.[2]) Es bildet sich bei allen drei Versuchen, am besten wohl beim Phenylhydroxylamin. Aus den alkoholischen Lösungen der Ausgangsprodukte scheidet sich nach 12stündigem Stehen ein Lack ab, der sich nicht vollständig in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst. Dagegen löst sich der Rest leicht in Toluol. Hieraus umkristallisiert, schmilzt er bei 235°, ist sublimierbar, destillierbar und erweist sich als Kyaphenin, wie auch die Analyse dies bestätigt.

Stickstoffbestimmung:

0,1772 g Substanz gaben 21,05 ccm N (15° und 751 mm).

Für $(C_6H_5CN)_3$ berechnet:	gefunden:
13,59% N	13,76% N.

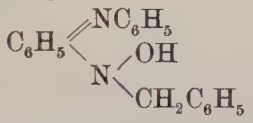
Es ist mir ferner gelungen, einen weiteren hochschmelzenden Körper aus den drei erwähnten Versuchen in geringer Menge zu isolieren. Der in Benzol unlösliche Teil des braunen Lackes löst sich teilweise in Alkohol und Essigester, woraus man einen weißen, bei 245—247° schmelzenden Körper erhält.

[1]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **7**, 10.
[2]) Beilstein II, 1215.

III. Einige Beobachtungen über Fluoreszenzerscheinungen bei Derivaten der Oxyamidine.

Allgemeiner Teil.

Wie schon im ersten Teil erwähnt, zeigen einige Oxyamidine, besonders die Verbindung

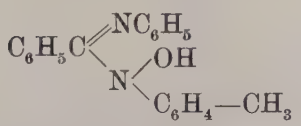


sehr charakteristische Fluoreszenz, wenn die Chloroformlösung derselben mit Pikrylchlorid versetzt wird. Die Erscheinung beruht auf der Bildung eines Pikryläthers, der bei dem genannten Oxyamidin auch isoliert wurde.

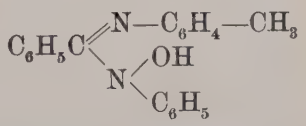
Ich habe in der vorliegenden kleinen Untersuchung nun folgende Fragen zu entscheiden versucht:

1. Wie hängt die Fluoreszenz mit der Konstitution der Oxyamidine zusammen?
2. Wie beeinflußt das Lösungsmittel die Fluoreszenz des vorhin genannten Pikryläthers?

1. Ebenso wie das oben erwähnte Oxyamidin geben auch die Diphenyl-tolyloxyamidine[1])



und

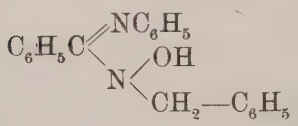
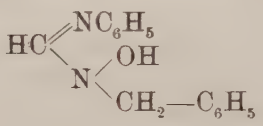
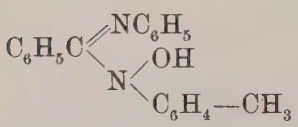
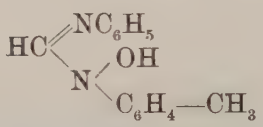
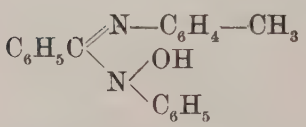
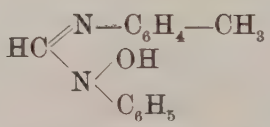


beim Zufügen von wenig festem Pikrylchlorid zu ihrer gelben Chloroformlösung deutlich wahrnehmbare grüne Fluoreszenz,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 20.

die aber bereits nach ca. einer Minute verschwindet, da auftretende, rote Zersetzungsprodukte die Lösung intensiv rot färben und dadurch wahrscheinlich die Fluoreszenz verdecken.

Auffallenderweise geben nun die im ersten und zweiten Teile dieser Arbeit beschriebenen Phenyltolyloxyformamidine[1]) und das Phenylbenzyloxyformamidin[2]), die sich von den drei vorhin erwähnten Oxyamidinen doch nur dadurch unterscheiden, daß sich in der 2-Stellung anstatt der Phenylgruppe ein Wasserstoffatom befindet, nicht die Spur von Fluoreszenzerscheinung; selbst der isolierte Pikryläther des 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins zeigt in Chloroformlösung auch im elektrischen Lichtbogen keine Fluoreszenz. Aus der Gegenüberstellung dieser Tatsachen

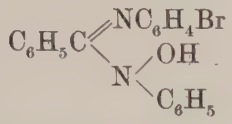
Fluoreszenz:	keine Fluoreszenz:
	
	
	

läßt sich folgern, daß vor allem das Zustandekommen der Fluoreszenz davon abhängt, ob in der 2-Stellung der Oxyamidine eine Phenylgruppe anwesend ist.

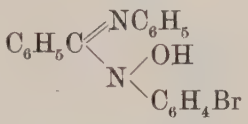
So hat denn auch H. Ley[3]) bei allen solchen Oxyamidinen, wenn auch die 1-Stelle durch verschiedene Radikale, wie z. B. m-Nitrophenyl, β-Naphthyl, ersetzt war, stets Fluoreszenz nachweisen können, allerdings in verschiedener Stärke. Durch diese verschiedene Intensität schon zeigte sich, daß auch die Radikale in 1-Stellung von Einfluß auf die Fluoreszenz waren; durch die vorliegende Arbeit wird nun sogar bewiesen, daß durch Radikale in 1- und auch in 3-Stellung, selbst wenn in 2-Stellung

[1]) Seite 29 dieser Arbeit.
[2]) Seite 48 dieser Arbeit.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2629.

sich die Phenylgruppe befindet, die Fluoreszenz vernichtet werden kann, denn die beiden im ersten Teil beschriebenen p-Bromphenyldiphenyloxyamidine[2])



und



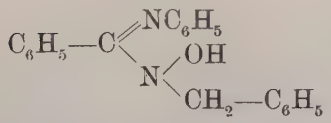
geben keine Fluoreszenzerscheinung.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die im Molekül des Oxyamidins anwesenden Atomgruppen, sowie die Stellung derselben zu einander einen bedeutenden Einfluß auf die Bildung der Fluoreszenz ausüben:

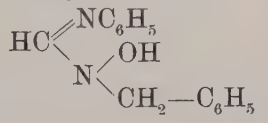
Die Phenyl- und namentlich die Benzylgruppe begünstigen diese Erscheinung, die Tolylgruppe schon schwächt sie ab, und das Wasserstoffatom anstatt der Phenylgruppe in 2-Stellung vernichtet das Auftreten der Fluoreszenz vollkommen. Jedoch läßt sich eine alle bisher bekannten Fälle umfassende Gesetzmäßigkeit nicht ableiten.

Ferner scheint nach meinen weiteren Untersuchungen das Zustandekommen der Fluoreszenz außer von Art und Bau des Oxyamidinmoleküls noch von einer anderen Bedingung abzuhängen, nämlich von der Fähigkeit des Lösungsmittels, in dessen Lösung die Fluoreszenz erwartet wird, mit dem Pikryläther des Oxyamidins chemisch zu reagieren, z. B. wie dies in vorliegender Arbeit erwiesen wurde, mit ihm ein Anlagerungsprodukt in Gestalt einer isolierbaren chemischen Verbindung einzugehen. Dies tritt besonders deutlich auf bei Chloroform als Lösungsmittel gegenüber den beiden isolierten Pikryläthern des

1-2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins:



und des 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins:



Nur der erste zeigt hierbei Fluoreszenz, und nur aus seiner Chloroformlösung scheidet sich auf Zusatz von Ligroin ein gelbes Anlagerungsprodukt von Pikryläther und Chloroform ab, das, obgleich es aus verschiedenen Konzentrationen der Chloroformlösungen gefällt war, stets einen konstanten Schmelz-

[2]) Seite 22 dieser Arbeit.

punkt und einen konstanten Gehalt an Chlor zeigte und deshalb als eine chemische Verbindung aufgefaßt werden muß, in der sich 13 resp. 14 Moleküle Pikryläther mit einem Molekül Chloroform verbunden haben. Aus der nicht fluoreszierenden Lösung des anderen isolierten Pikryläthers hingegen schied sich auf Zusatz von Ligroin nur der Pikryläther selbst wieder ab.

2. Um zu entscheiden, ob und in welcher Weise die Art des Lösungsmittels die Fluoreszenz ein und desselben Pikryläthers beeinflußt, wurde der Pikryläther des 1-2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins in den sehr verdünnten Lösungen von folgenden neun Lösungsmitteln untersucht: Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol, Äthylalkohol und Amylalkohol. Es zeigte sich hierbei überall die gleiche Farbe der Fluoreszenz, nämlich grün; dagegen war die Stärke der Fluoreszenz sehr verschieden. Um nun diese Lösungsmittel, gemäß ihrer Fluoreszenzstärke, in einer Reihe unterzubringen, wurde $^1/_{10}$ g des Pikryläthers in 100 ccm Chloroform gelöst und je $^1/_2$ ccm dieser Lösung mit 100 ccm der neun frisch destillierten Lösungsmittel verdünnt.

Je 20 ccm dieser Lösungen wurden dann in dünnwandigen Reagenzgläsern in dem von Twest[1]) ersonnenen Apparat auf Fluoreszenzstärke untersucht, und es ergab sich, nach dem Augenschein geurteilt, folgende Reihe von stärkster bis zu schwächster Fluoreszenz:

Essigester
Chloroform
Benzol
Tetrachlorkohlenstoff
Aceton
Schwefelkohlenstoff
} gleichmäßig stark
Amylalkohol
Äthylalkohol
Methylakohol.

Während in den ersten sechs Lösungsmitteln stets sehr starke Fluoreszenz auftrat, war der Abstand in der Stärke der Fluoreszenz zwischen ihnen und dem Amylalkohol sehr bedeutend; ebenso war die Abnahme zwischen den einzelnen Alkoholen sehr augenscheinlich, indem der Methylalkohol nur noch sehr schwache Fluoreszenz zeigte. Im großen und ganzen nimmt also bei Zunahme der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels die Fluoreszenzstärke ab.

[1]) Zeitschr. f. physikalische Ch. 1901, Bd. 36, 450.

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß die obige Reihe nur für frisch bereitete Lösungen gilt; schon nach einer halben Stunde trat eine Verschiebung ein.

Experimenteller Teil.

Pikryläther des 1-2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins + Chloroform.

Der Pikryläther wurde von H. Ley[1]) dargestellt. Er zeigt in Chloroformlösung prächtige grüne Fluoreszenz. Gibt man zu dieser Lösung Ligroin, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der bei 108—109° schmilzt; es ist hierbei einerlei, ob man von konzentrierten oder verdünnten Chloroformlösungen ausgeht. Auch durch Lösen des Pikryläthers in Chloroform und Verdunsten des Chloroforms erhält man dieses bei 108—109° schmelzende Produkt. Es erweist sich als ein Anlagerungsprodukt von Chloroform an den Pikryläther.

Chlorbestimmungen: Wegen des geringen Chlorgehaltes gehe man von ca. $^1/_2$ Gramm aus; man erhitze ca. 8—10 Stunden auf 300°, indem man 2—3mal die Röhre öffnet; mit zugeschmolzenen Röhren sei man sehr vorsichtig.

I. 0,4512 g Substanz gaben 0,0272 g AgCl.
II. 0,4150 „ „ „ 0,0281 „ „
III. 0,4322 „ „ „ 0,0239 „ „

	berechnet:	gefunden:
Für $(C_{26}H_{19}O_7N_5)_{13} \cdot HCCl_3$	1,60%	I. 1,49% Cl
Für $(C_{26}H_{19}O_7N_5)_{14} \cdot HCCl_3$	1,46%	II. 1,69% „
		III. 1,37% „

Pikryläther des 1-Phenyl-3-Benzyloxyformamidins.

Molekulare Mengen (2,9 g Oxyamidin und 2,2 g Pikryläther) wurden in sehr konzentrierten absolut alkoholischen Lösungen (etwas warm, damit sie noch konzentrierter sind) zusammengetan. Unter starker Wärmeentwicklung begann der Alkohol zu kochen, weshalb gekühlt wurde. Sofort beim Zusammengießen färbten sich die Lösungen intensiv rot. Nachdem die heftige Reaktion beendet war, wurde noch etwa

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2628.

$^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten kristallisierten alsdann allmählich rote Kristalle aus. Nach 12stündigem Stehen erhält man ungefähr 20% an Rohprodukt, das bei 170—173° schmilzt. Zur Reinigung koche man dasselbe mit wenig heißem Alkohol, in dem es selbst in der Hitze ziemlich wenig löslich ist, auf. Man erhält rote Kristalle, die sich unter dem Mikroskop als dikroitisch, gelb und rot, erweisen.

Versuche, den Pikryläther aus dem Natriumsalz des Oxyamidins und Pikryläther zu gewinnen, lieferten dieselben Erscheinungen und Ausbeuten.

Stickstoffbestimmung:

0,1576 g Substanz gaben 22,05 ccm N (15,5° und 754 mm).

Für $C_{20}H_{15}O_7N_5$	berechnet:	gefunden:
	16,02% N	16,22% N.

Dieser Pikryläther schmilzt bei 178—179°; er gibt in Chloroformlösung keine Fluoreszenzerscheinung, selbst bei großer Verdünnung und im Lichtbogen nicht. Setzt man zu der konzentrierten Chloroformlösung Ligroin, so fallen allmählich rote Nadeln aus, die sich durch den Schmelzpunkt von 179° wieder als Pikryläther erweisen. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ebenfalls nur den unveränderten Pikryläther. Ein in dieser Weise quantitativ durchgeführter Versuch ergab, daß sich nicht die Spur von Chloroform an den Pikryläther angelagert hatte.

Dieser Pikryläther unterscheidet sich ferner noch von dem von H. Ley dargestellten dadurch, daß er sich schwerer und mit roter Farbe in Chloroform löst, während der Leysche sich mit gelbgrüner Farbe löst.

Ein weiterer Versuch, den

Pikryläther des 1-2-Phenyl-3-p-Tolyloxyamidins

zu gewinnen, ist mißlungen. Als molekulare Mengen des Oxyamidins, Natriumalkoholat und Pikryläther zusammengegossen wurden, trat zwar heftige Reaktion und intensive Rotfärbung ein, doch schieden sich nur schwarze dickflüssige Massen ab, aus denen sich kein einheitlicher Körper isolieren ließ.

Lebenslauf.

Ich, Peter Otto August Krafft, wurde zu Lauenburg a. d. Elbe am 14. Dezember 1879 geboren. Ich besuchte bis zur Untertertia das Realgymnasium meiner Vaterstadt, alsdann das Realgymnasium des Katharineums zu Lübeck, wo ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife entlassen wurde. Nach Erfüllung meiner Dienstpflicht in Leipzig studierte ich daselbst von 1899—1906 Chemie und bestand bisher das anorganische und organische Verbandsexamen. Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: Hantzsch, Ley, Ostwald, Rassow, Stobbe, Weddige, Wiener, Wislicenus, Zirkel.

Allen diesen, meinen hochverehrten Lehrern, fühle ich mich zu größtem Danke verpflichtet.